JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 140

MIT 2 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 140

(Neue Folge)

Heft 1—2

(9. Mai 1934)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen.

F. Henrich mit M. Dannehl, Hans Haertlein und Wilh. Hoffmann: Über Derivate des p-Xylorcins (β-Orcins), ein Beitrag zur Kenntnis der Orceinfarbstoffe 1

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Kaiserlich Technischen Forschungsinstituts zu Osaka, Japan.

Kazuya Murata: Synthesen von Thioharnstoffderivaten, I 8

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und P. Schneider: Trimethyl-allo-brasilin. 14. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage 9

P. Pfeiffer und Fr. Tappermann: Zur Kenntnis der Salze pyridinartiger Amine 29

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Über eine neue Methode zur Reduktion von Nitrilen 39

T. S. Stevens, Glasgow: Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure 46

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn.

J. V. Dubský und J. Trtílek: Di- und Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren 47

Arno Müller, Genf: Die Viscosität der ätherischen Öle. I. 56

R. Stollé, M. Merkle und Fritz Hanusch: Über eine neue Methode zur Darstellung von Imidazoldihydriden . . 59

Heft 3—4

(5. Juni 1934)

Seite

O. Hinsberg, Freiburg i. B.: Über β-Isobutylsulfid . . . 65

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.

Hans Th. Bucherer und Hans Fischbeck: Hexahydrodiphenylamin und seine Derivate 69

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut Cluj (Rumänien).

Stefan Secareanu und I. Lupaş: Neue Untersuchungen über 2,4,6-Trinitrobenzalaniline 90

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Günther Schiemann: Das Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen. 19. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen . . 97

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch, N. Patrascanu und Wilh. Weber: Über die Kupplung von d-Aminosäuren mit Diazoniumsalzen 117

Heft 5—7

(3. Juli 1934)

Mitteilungen aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Werner Brandt: Über Cyanhydrine 129

Hans Th. Bucherer und Hans Barsch: Über Oxynitrile ringförmiger Ketone 151

Mitteilung aus dem VI. Laboratorium der Dorogomilowsky Chem. Werke in Moskau.

W. N. Ufimzew und A. F. Kriwoschlükowa: Über die Sulfonierung des Naphthalins 172

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn.

J. V. Dubský und J. Trtílek: Komplexe Additionsverbindungen des Kupfernitrats und -sulfats mit Chinolin 185

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

D. Vorländer und Hermann Schuster: Über die isomeren p-Aminoazoxybenzole 193

Heft 8—9

(24. Juli 1934)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau.

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Neue Acetylderivate der Harnsäure 209

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Gunther Lock und Karl Schmidt: Über den 2,6-Dimethyl-benzaldehyd 229

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut Cluj (Klausenburg), Rumänien.

Stefan Secareanu und I. Lupaş: Neue Untersuchungen über Kondensationsprodukte der 2,4,6-Trinitrobenzalaniline mit primären Aminen 233

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Andhra-Universität Waltair (Indien).

K. Madhusudanan Pandalai und G. Gopalarao: Vergleich der Methoden zur quantitativen Bestimmung von Nitriten und eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Nitriten 240

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Walter Hückel und Bruno Radszat: Zur Frage nach der Darstellung der Enolformen von Ketonen . . 247

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Kurt Dahlem: Über die α-Oxyhexahydrobenzoesäure 251

Heft 10—12

(11. September 1934)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Karl Schwenzer: Über die Reduktion anorganischer Halide durch Magnesium bei Gegenwart von Äther. Mit 2 Figuren . 273

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.

Hans Th. Bucherer und Wilh. Steiner: Über Reaktionen der α-Oxy- und α-Aminonitrile. Synthese von Hydantoinen (I. Mitteilung) 291

Autorenregister 317

Sachregister 320

Formelregister 336

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 140, Heft 1—2 9. Mai 1934

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen

Über Derivate des p-Xylorcins (β-Orcins), ein Beitrag zur Kenntnis der Orceinfarbstoffe

Von **F. Henrich** mit **M. Dannehl, Hans Haertlein** und **Wilh. Hoffmann**

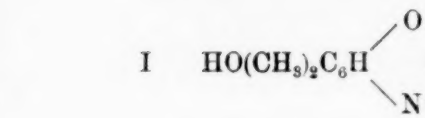
(Eingegangen am 9. März 1934)

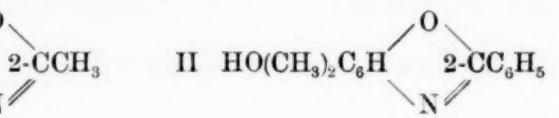
Durch das freundliche Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen, für das wir auch an dieser Stelle herzlichst danken möchten, sind wir in den Besitz von mehreren hundert Gramm p-Xylorcin gekommen. Wir konnten dadurch Arbeiten ergänzen, die schon früher begonnen worden waren, die aber wegen der geringen Mengen Material, das uns anfangs zur Verfügung stand, nicht wünschenswert zuverlässig durchgeführt werden konnten. Herr Haertlein mußte das p-Xylorcin noch selbst bereiten, Herrn Hoffmann standen etwa 30 g zur Verfügung. Herr Dannehl hat dann die endgültige Kontrolle, Erweiterung und Fertigstellung des experimentellen Teils durchgeführt.

Das p-Xylorcin (2,6-Dioxy-1,4-dimethyl-benzol) läßt sich in eine Anzahl analoger Derivate überführen, wie das Orcin. An diesen Derivaten wurden die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten geprüft, die von dem einen von uns seinerzeit beim Nitrosoorcin und seinen Derivaten aufgefunden worden[1]) waren. Das 3-Mononitroso-p-Xylorcin (bzw. eine desmotrope Form) entsteht als Kaliumsalz in guter Ausbeute ganz analog wie Nitrosoorcinkalium, durch Einwirkung von Amylnitrit und Kaliumhydroxyd auf p-Xylorcin. Ähnlich wie das freie Nitrosoorcin konnte das freie Nitroso-p-Xylorcin in einer gelben und einer roten Modifikation erhalten werden. Hier waren aber

[1]) Vgl. F. Henrich, a. a. O.

krystallographische Unterschiede und ein Übergang der gelben in die rote Modifikation nicht festzustellen. — Das durch Reduktion leicht darstellbare Amino-p-Xylorcin gab bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid in stärkerer Hitze Benzoxazolderivate, bei denen das von F. Henrich aufgefundene Fluorescenzgesetz[1]) bestätigt werden konnte. Während das in 2-(μ-)Stellung methylierte Benzoxazol I





in alkalischer Lösung nicht fluorescierte, zeigte das analoge 2-(μ)-Phenyl-benzoxazol II darin noch etwas stärkere Fluorescenz als das Benzoxazol aus Orcin — mit nur einer Methylgruppe.

Analog wie Aminoorcin ging Amino-p-Xylorcin in schwach alkalischer wäßriger oder in alkoholischer Lösung durch Autoxydation allmählich in orceinartige Farbstoffe über. Auch diese Farbstoffe konnten bisher in keiner Weise umkrystallisiert werden. Durch Alkohol ließen sie sich in einen leicht und einen schwer löslichen Teil überführen, die aber bei der Elementaranalyse Werte gaben, aus denen sich eine Formel nicht errechnen ließ.

Kaliumsalz des Mononitroso-p-Xylorcins. 18 g p-Xylorcin wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und ebenso wie eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Alkohol mit Eiswasser gut gekühlt. Dann wurden beide Lösungen gemischt und sogleich mit 16,2 g frisch destilliertem, eisgekühltem Amylnitrit unter gutem Umrühren versetzt, wobei die Reaktionsmasse weiter gut gekühlt blieb. Bald scheiden sich Krystalle des Kaliumsalzes von Mononitroso-p-Xylorcin ab, die sich rasch vermehren und die ganze Masse nach kurzer Zeit erstarren lassen. Nach 1stündigem Stehen wurde abgenutscht und erst mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther, zuletzt mit Äther allein gewaschen. Die Ausbeute betrug mehr als 95%.

---

[1]) Vgl. Ber. **54**, 2492 (1921); **60**, 2053 (1927) und die folgende Abhandlung.

Das Kaliumsalz bildet feine dunkelrotbraune Krystalle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und sich schwer, z. B. durch teilweises Verdunsten der alkoholischen Lösung, umkrystallisieren lassen:

0,307 g Kaliumsalz gaben nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure usw. 0,1328 g K_2SO_4.

Ber. K 19,1 Gef. K 19,4

Säuert man eine konz. Lösung des Kaliumsalzes bei Zimmertemperatur mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich das freie Nitroso-p-Xylorcin in gelben amorphen Flocken ab. Eine stark verdünnte Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur versetzt, scheidet Krystalle ab, die teils rote, teils gelbe Farbe zeigen. Versetzt man eine verdünnte heiße Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger heißer verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten tiefrote rechteckige Krystalle ab. Wie beim Nitrosoorcin läßt sich also das Nitrosophenol sowohl in roter wie in gelber Form erhalten. Ob aber zwei Modifikationen oder krystallographische Erscheinungen vorliegen, das ließ sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Das freie Mononitroso-p-Xylorcin krystallisiert u. a. aus Chloroform in kleinen gelben Krystallen. Es löst sich in Wasser und die Lösung reagiert sauer. In Alkohol und Äther ist es leicht, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Petroläther nimmt auch in der Hitze sehr wenig auf. Mit Methylalkohol und Salzsäure läßt es sich im Gegensatz zu Mononitrosoorcin nicht esterifizieren.

Die Analysen wurden z. T. von Herrn Dr. Haertlein, z. T. von Herrn Dr. Dannehl durchgeführt und gaben ein stimmendes Resultat.

0,1263 g Subst.: 0,2659 g CO_2, 0,0573 g H_2O. — 0,0905 g Subst.: 6,8 ccm N_2 (21°, 740 mm).

$C_8H_9O_3N$	Ber. C 57,46	H 5,43	N 8,4
	Gef. „ 57,42	„ 5,25	„ 8,38

Die rote wie die gelbe Modifikation des 3-Nitroso-2,6-dioxy-1,4-dimethyl-benzols (oder eine tautomere Form desselben) bräunen sich in der Schmelzpunktskapillaren bei 151° und färben sich mit steigender Temperatur dunkler. Bei 157° sintern sie und zersetzen sich stürmisch bei 158°.

Reduktion des Nitroso-p-Xylorcins. 10 g des roten getrockneten Nitrosokörpers wurden allmählich in ein auf 40° vorgewärmtes Gemisch von 40 g Zinnchlorür in 100 g konz. Salzsäure eingetragen, wobei die Reduktion unter Entfärbung des Präparates eintrat. Nach dem Erkalten schied sich das Chlorhydrat des Amino-p-Xylorcins krystallisiert, aber zinnhaltig, ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure (1 : 1) konnte es zinnfrei erhalten werden.

4,297 mg Subst.: 7,956 mg CO_2, 2,42 mg H_2O (Hoffmann). — 0,1302 g Subst.: 8,4 ccm N_2 (16°, 727 mm) (Haertlein). — 0,171 g Subst.: 0,1323 g AgCl (M. Dannehl).

$C_8H_{11}O_2N.HCl$	Ber. C 50,7	H 6,3	N 7,4	Cl 18,72
	Gef. „ 50,5	„ 6,3	„ 7,3	„ 19,14

Farblose Nädelchen, die sich leicht in Wasser lösen. Die verdünnte wäßrige Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid- oder Bichromatlösung eine intensiv braungelbe Färbung. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, mit mehr Bichromatlösung versetzt, gibt eine dunkelbraungelbe Flüssigkeit, aus der sich mit Äther ein Körper extrahieren läßt, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit einigen Tropfen Alkalilauge, so färbt sie sich sehr rasch rötlich und oxydiert sich rasch zu einer intensiv roten Flüssigkeit.

Freies Amino-p-Xylorcin: 6 g salzsaures Salz wurden in Wasser gelöst und mit so viel einer 5 prozent. Natronlauge versetzt, bis der größte Teil der Salzsäure neutralisiert war. Aus der noch schwach sauren Lösung scheidet sich das freie Aminophenol ab, das gut abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator unter Lichtabschluß getrocknet wurde. Es bildet eine weiße Masse, die sich allmählich dunkler färbt. In Chloroform und Petroläther ist die Verbindung in der Kälte wie in der Wärme sehr schwer löslich. Kaltes Benzol löst schwer, heißes leichter und scheidet beim Erkalten den Körper in schönen farblosen Krystallen ab. Der Körper färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen über Rot allmählich dunkel und zersetzt sich bei 198° lebhaft. Methylalkohol verhält sich ähnlich. Die Lösung in Alkohol absorbiert allmählich Sauerstoff und färbt sich dunkel.

Die Autoxydation des freien Amino-p-Xylorcin in alkoholischer Lösung wird weiter unten abgehandelt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 1—4 g salzsaures Amino-p-Xylorcin wurden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid erst $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß erhitzt, dann die Flüssigkeit vorsichtig abdestilliert. Die rückständige Masse wurde eine Zeitlang unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt dann der trockenen Destillation unterworfen. Bei 275—280° ging eine Masse über, die schneeweiß erstarrte und sich aus Petroläther umkrystallisieren ließ; Schmp. 101°.

0,1662 g Subst.: 9,7 ccm N_2 (18°, 729 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,4 Gef. N 6,57

Das 2-(μ)-Methyl-6-Acetyl-oxy-4,7-Xyloxazol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, ja meist sogar momentan löslich. Petroläther löst etwas schwerer, kann aber als Krystallisationsmittel dienen. Verseifung dieses Körpers: 1 g wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g methylalkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluß erhitzt, wobei keine Fluorescenz auftrat. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und das Phenol mit Kohlendioxyd aus der Lösung abgeschieden. Es war schneeweiß und ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt war 175—176°.

0,1103 g Subst.: 7,5 ccm N_2 (14°, 742 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$ Ber. N 7,9 Gef. N 7,91

Das 2-(μ)-Methyl-6-oxy-4,7-Xyloxazol ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich. Kaltes Benzol löst schwer, heißes leicht und scheidet den Körper beim Erkalten krystallisiert ab. Ähnlich verhält sich Petroläther.

Benzoylierung des Amino-p-Xylorcins

3 g salzsaures Salz wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid einige Zeit unter Rückfluß erhitzt, dann das überschüssige Benzoylchlorid abdestilliert. In der Fraktion 210° bis 360° wurde auch Benzoesäureanhydrid in erheblicher Menge nachgewiesen. Das über 360° übergehende wurde im Vakuum destilliert, wobei bei 260° unter 15 mm Druck eine weiß gefärbte Fraktion überging, die sich aus Petroläther von 70 bis

80° umkrystallisieren läßt; Schmp. 142—143°. Die Analyse stimmte auf ein Benzoyl-Phenyl-Xyloxazol.

0,1282 g Subst.: 4,7 ccm N_2 (18,5°, 747 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,2

Das 2-(μ)-Phenyl-6-Benzoyloxy-4,7-Xyl-oxazol löst sich in kaltem Alkohol schwer, in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten in lanzettförmigen Krystallen. Petroläther löst in der Kälte eine mäßige Menge, in der Hitze leichter. Die konzentrierte heiße Lösung scheidet beim Erkalten auch längliche Krystalle ab. Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton lösen bereits bei Zimmertemperatur leicht oder sehr leicht auf.

In Natronlauge von Zimmertemperatur ist der Körper unlöslich, geht aber beim Erhitzen allmählich in Lösung, die dann fluoresciert. Leicht verseift wird er durch alkoholische Kalilauge nach kurzem Kochen, wobei stark grüne Fluorescenz auftritt. Destilliert man nach Zusatz von Wasser den Alkohol ab und säuert an, so fällt — auch beim Einleiten von Kohlendioxyd — das weiße Oxy-Phenyl-Xyloxazol aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und krystallisierte aus Benzol-Petroläther (1 : 1) in weißen Krystallen, die bei 185° zu sintern beginnen und bei 187—188° schmelzen. Die Analyse stimmte auf das zu erwartende Verseifungsprodukt.

0,1013 g Subst.: 0,2790 g CO_2, 0,0507 g H_2O. — 0,1818, 0,0346 g Subst.: 9, 2,1 ccm N_2 (17, 18°, 738, 735 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$	Ber. C 75,3	H 5,4	N 5,9	
	Gef. „ 75,1	„ 5,6	„ 5,6, 6,2	

Das 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4,7-Xyloxazol ist in Chloroform und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so trübt sie sich und scheidet den Körper krystallisiert ab. Benzol löst in der Kälte ziemlich leicht. In Petroläther ist der Körper in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten aus.

Oxydation von Amino-p-Xylorcin in alkoholischer Lösung durch den Luftsauerstoff

Freies Amino-p-Xylorcin ist im Gegensatz zum Aminoorcin in Alkohol schwer löslich. Die Oxydation zum Farb-

stoff ließ sich aber doch in 1 prozent. alkoholischer Lösung durchführen. Infolge der großen Alkoholmengen war der Nachweis von Ammoniak, wie er bei der Oxydation von Aminoorcin leicht zu erbringen war, hier nicht möglich.

Zunächst wurden 4 g Amino-p-Xylorcin in 450 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und in einer Schale an der Luft stehen gelassen. Die gelbe Lösung vertieft bald ihre Farbe und zeigte schon nach 2 Stunden ein schönes Rot. Bald trübte sich die Lösung, ohne jedoch auch nach mehrtägigem Stehen einen Niederschlag abzuscheiden. Als sie 3 Wochen unter stetem Ersatz des verdampfenden Alkohols an der Luft gestanden hatte, war ein fester Körper niedergefallen, der dann abgesaugt wurde. Beim Einengen der Mutterlauge konnte noch erheblich mehr von diesem Körper gewonnen werden. Er löste sich mit tiefblauer Farbe, etwas violettstichig in Alkalilauge und schied sich beim Ansäuern in roten Flocken wieder ab.

Bei einem weiteren Oxydationsversuch mit 20 g freiem Amino-p-Xylorcin zeigte es sich, daß das Oxydationsprodukt teilweise in Alkohol leicht, teilweise sehr schwer löslich war. Der nach tagelanger Extraktion im Soxhlet zurückbleibende Teil war frei von Asche und wurde analysiert. Es ergaben sich folgende Resultate:

0,1496, 0,1275, 0,1370 g Subst.: 0,3590, 0,3223, 0,3465 g CO_2, 0,0718, 0,0613, 0,0667 g H_2O. — 0,1414, 0,1438 g Subst.: 10,4, 10,8 ccm N (20,5, 21,5°. 734,5, 736,5 mm).

Gef. C 65,45, 68,94, 68,98 H 5,37, 5,38, 5,45 N 8,26, 8,43

Eine Formel ließ sich aus diesen Resultaten bisher nicht aufstellen. Die Untersuchung der Farbstoffe wird fortgesetzt, wenn mehr Material zur Verfügung steht.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Kaiserlich Technischen Forschungsinstituts zu Osaka, Japan

Synthesen von Thioharnstoffderivaten I

Von **Kazuya Murata**

(Eingegangen am 8. November 1933)

Bei der Einwirkung von Grignardreagenzien auf Thioharnstoffe treten in der Kälte 2, in der Wärme 3 Mole der erstgenannten Stoffe in Reaktion. Verwendet man aber symmetrische disubstituierte Thioharnstoffe, so reagieren immer nur 2 Mole der Grignardverbindung.

Ich habe zuerst die Umsetzung von Thiocarbanilid mit Monochloressigester zu Thiocarbodiphenyl-diglycin-diäthylester sowie die Verseifung dieses Esters durchgeführt.

Die Reaktionen verlaufen nach folgendem Schema

$$(C_6H_5NH)_2CS \rightarrow [C_6H_5N(MgJ)]_2CS \rightarrow [C_6H_5N(CH_2.CO_2.C_2H_5)]_2CS$$

Thiocarbo-diphenyl-diglycin-diäthylester. Man stellt unter Kühlung mit Eiswasser eine Grignardlösung aus 7 g Methyljodid, 1,2 g Magnesiumspänen und 10 g Äther her, trägt 2,8 g fein gepulvertes Thiocarbanilid ein und läßt unter guter Kühlung eine Lösung von 3,1 g Monochloressigester hinzutropfen. Dann kocht man 1 Stunde unter gutem Rühren, versetzt die rotbraune Masse nach dem Erkalten mit Salzsäure und erschöpft mit Äther. Der Abdampfrückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 176°, Ausbeute 4,3 g.

Thiocarbodiphenylglycin, $[C_6H_5.N(CH_2CO_2H)]_2CS$. Man erhitzt 2 g des Äthylesters 3 Stunden lang unter Rückflußkühlung mit 20 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure. Das Produkt krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln; Schmp. 144°, Ausbeute 1,2 g.

3,349 mg Subst.: 0,237 ccm N (25,3°, 759,6 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2S$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,08

Die Säure liefert mit Methanol und Schwefelsäure gekocht den Dimethylester; farblose Nädelchen, Schmp. 148°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

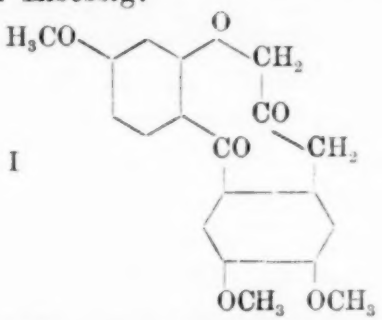
Trimethyl-allo-brasilin

14. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage[1])

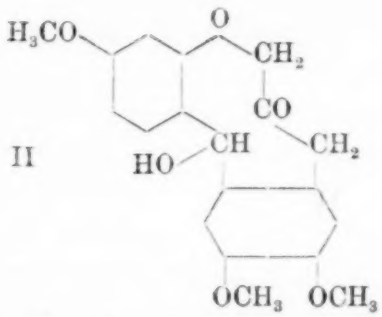
Von **P. Pfeiffer** und **P. Schneider**

(Eingegangen am 13. März 1934)

In der vorletzten Mitteilung zur Brasilinchemie[2]) haben wir die Konstitution des Trimethyl-brasilonols (II) festgelegt. Diese Verbindung entsteht aus dem Trimethyl-brasilon (I) durch katalytische Reduktion oder durch Reduktion mit Magnesium und Eisessig:



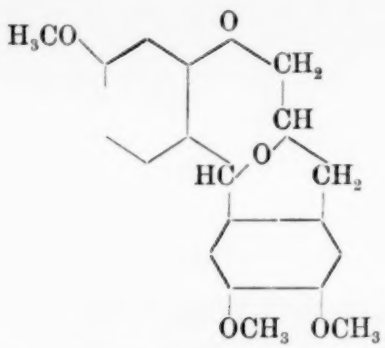
I



II

Ein von dem Trimethyl-brasilonol verschiedenes Reduktionsprodukt — das Trimethyl-allo-brasilin — bildet sich beim Behandeln des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam.[3]) Es beansprucht deshalb besonderes Interesse, weil es die gleiche Zusammensetzung wie das Trimethyl-brasilin besitzt, sich aber von diesem durch seine Eigenschaften ganz charakteristisch unterscheidet. Auf Grund unserer Untersuchung kommt diesem Reduktionsprodukt, das in zwei stereoisomeren Formen auftritt, die wir als α- und β-Form unterscheiden, die Konstitutionsformel:

[1]) Dies. Journ. [2] **138**, 69 (1933).
[2]) Dies. Journ. [2] **137**, 227 (1933).
[3]) Auf die bei dieser Reduktion entstehenden Nebenprodukte wird im experimentellen Teil kurz eingegangen.



zu. Es liegen also Verbindungen mit mehreren sauerstoffhaltigen, heterocyclischen Ringen vor. In einen sauerstoffhaltigen Neunerring sind durch eine O-Brücke ein sauerstoffhaltiger Siebener- und ein sauerstoffhaltiger Sechserring eingebaut.

α-Trimethyl-allo-brasilin[1])

Diese Verbindung, das Hauptprodukt der Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam, krystallisiert in farblosen, asbestartigen Nadeln vom Schmp. 135—136°, die mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische rote Halochromie zeigen. Für die Konstitution der Verbindung ist von entscheidender Bedeutung, daß sie keine Ketogruppe besitzt — sie reagiert nicht mit Hydroxylamin — und, nach dem negativen Ausfall der Zerewitinoffprobe, auch keine Hydroxylgruppe. Danach muß ein ätherartiges Produkt vorliegen, in welchem die Haftstellen für den bei der Reduktion entstandenen Äther-Sauerstoff die Carbonyl-Kohlenstoffatome des Trimethyl-brasilons sind, unter der Voraussetzung natürlich, daß bei der Reduktion dieses Ketons keine Umlagerung eingetreten ist, vor allem keine Verlagerung der Benzolringe gegeneinander.

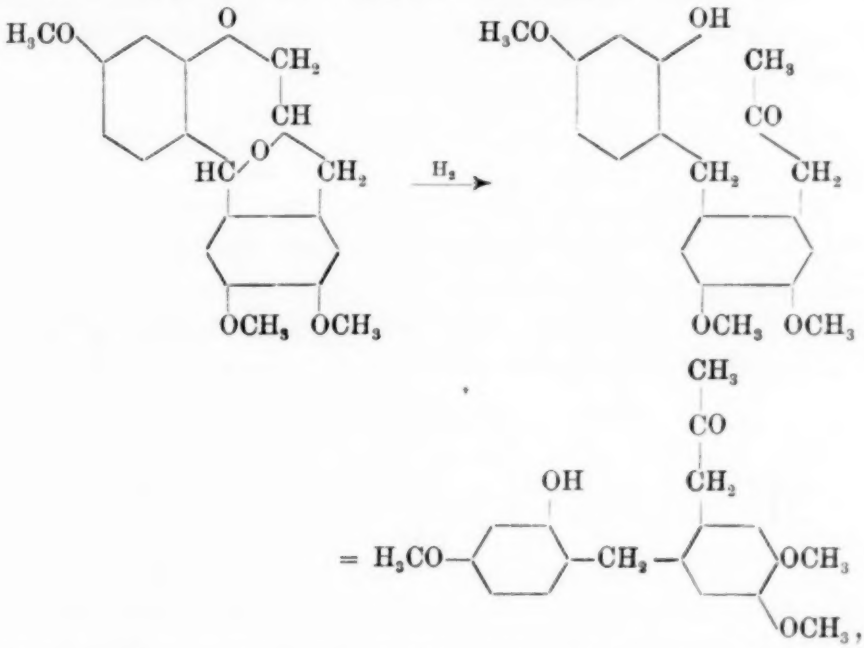
Daß eine solche Umlagerung nicht stattgefunden hat, ergibt sich einwandfrei aus der Überführung des Trimethyl-allo-brasilins in ein einfaches Diphenylmethanderivat, dessen Synthese glatt durchgeführt werden konnte.

Behandelt man das Trimethyl-allo-brasilin mit Palladium und Wasserstoff, so werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen

---

[1]) Vgl. hierzu die Angaben in der vorläufigen Mitteilung, Ber. 61, 1923 (1928).

und es bildet sich ein Produkt der Formel $C_{19}H_{22}O_5$, das bei 176° schmilzt. Da diese Verbindung eine freie Hydroxylgruppe und eine Ketogruppe enthält (vgl. weiter unten), während das Ausgangsprodukt nach der Zerewitinoffprobe zwei oxydische Sauerstoffatome besitzt, so müssen bei der Reduktion die beiden sauerstoffhaltigen Ringe gesprengt worden sein, der eine reduktiv — Ausbildung eines Hydroxyls —, der andere durch eine Pinakolinumlagerung — Ausbildung eines Carbonyls. Damit ergibt sich auf Grund unserer Formel des Trimethyl-allo-brasilins das folgende Reduktionsschema:

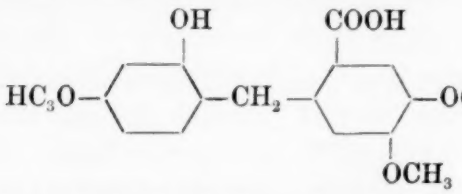


nach welchem bei der Reduktion ein Diphenylmethanderivat mit einem Hydroxyl, drei Methoxylen und einem Acetonrest entsteht.

Die unerwartete reduktive Sprengung des einen sauerstoffhaltigen Rings durch Einlagerung von Wasserstoff ist wohl eine Folge der eigenartigen Spannungsverhältnisse in dem komplizierten Ringgefüge.

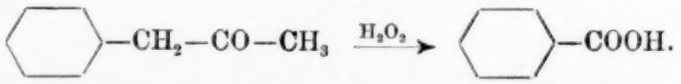
Das Vorhandensein eines freien Hydroxyls in unserem Reduktionsprodukt wird durch seine leichte Acetylierbarkeit mit Essigsäureanhydrid und seine Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat und Alkali bewiesen. Das Acetylderivat schmilzt bei 102°, der Methyläther bei 91°. Die angenommene Ketogruppe

folgt aus der Tatsache, daß sowohl der freie Oxykörper, wie auch sein Methyläther ein Oxim gibt (Schmp. 193° bzw. 118°). Daß diese Ketogruppe als Acetonylrest vorliegt, zeigt der Abbau des Reduktionsproduktes mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zur Carbonsäure:



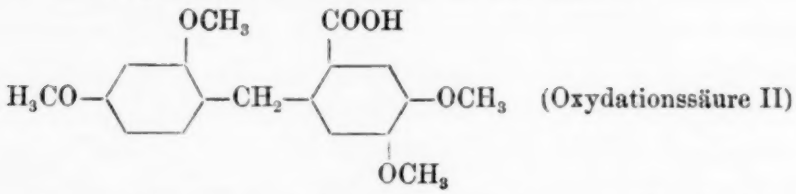
(Oxydationssäure I),

der ganz der Oxydation des Phenylacetons mit Wasserstoffsuperoxyd zur Benzoesäure entspricht[1]):



Die Carbonsäure wurde durch ihr Acetylderivat vom Schmp. 99° und ihren Methylester vom Schmp. 159° näher charakterisiert.

Der Methyläther des Reduktionsproduktes geht mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali in die Säure:



(Oxydationssäure II)

über, deren Methylester (erhalten mit Diazomethan) bei 118° bis 119° schmilzt.

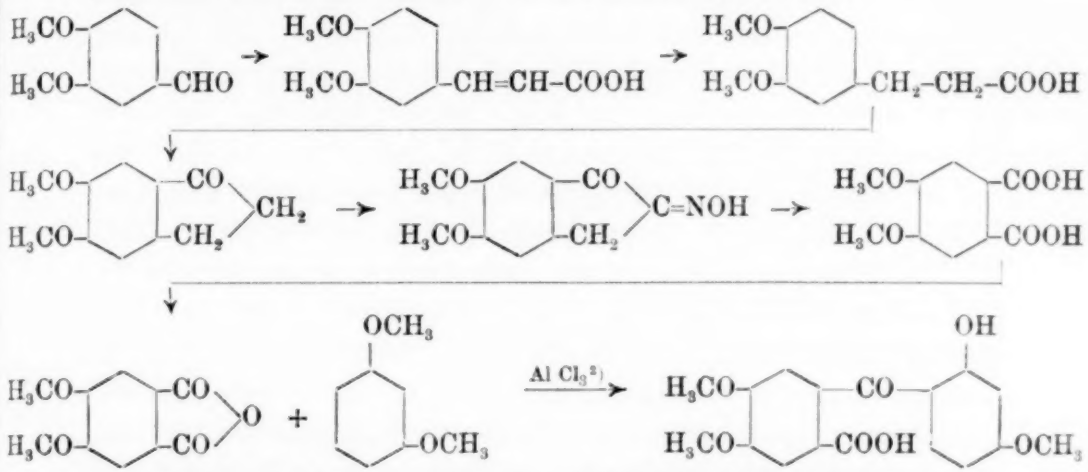
Damit sind die funktionellen Gruppen im Hydrierungsprodukt einwandfrei festgelegt, zumal die Zeiselschen Methoxylbestimmungen der Methylester der beiden Oxydationssäuren I und II Werte lieferten, die gut auf die angegebenen Formeln stimmen.

Der definitive Beweis aber für die Richtigkeit der aufgestellten Konstitutionsformeln der beiden Oxydationssäuren liegt darin, daß es uns gelungen ist, diese Säuren einwandfrei zu synthetisieren.

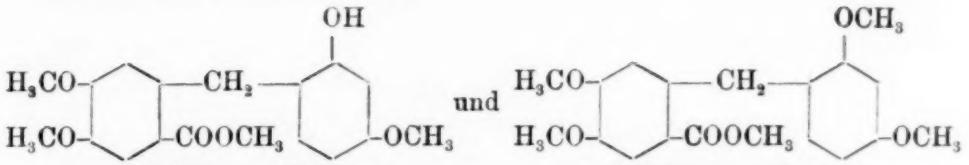
---

[1]) 1 g Phenylaceton wurde in 60 ccm 50prozent. methylalkoholischem Kali in der Siedehitze mit 4 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd versetzt; es wurden 0,5 g reine Benzoesäure erhalten.

Bei der Synthese der Oxydationssäure I geht man vom Veratrumaldehyd aus und schlägt bis zur „Ketosäure" den folgenden Weg ein, der auch von Perkin[1]) beschritten und von uns an einigen Stellen wesentlich verbessert worden ist (Einzelheiten befinden sich im experimentellen Teil):



Diese Ketosäure wurde in siedendem Eisessig mit Zinkstaub reduziert; sie ging so in das entsprechende Diphenylmethanderivat über, welches durch Methylierung mit Diazomethan die beiden Ester:



Schmp. = 159° Schmp. = 117—119°

gab, die sich nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als völlig identisch mit den Methylestern der Oxydationssäuren I und II erwiesen.

Nachdem so die Konstitution des Trimethyl-allo-brasilins auf Grund seines chemischen Verhaltens und der Synthese seiner Abbausäuren[3]) eindeutig festliegt, wollen wir noch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid besprechen.

---

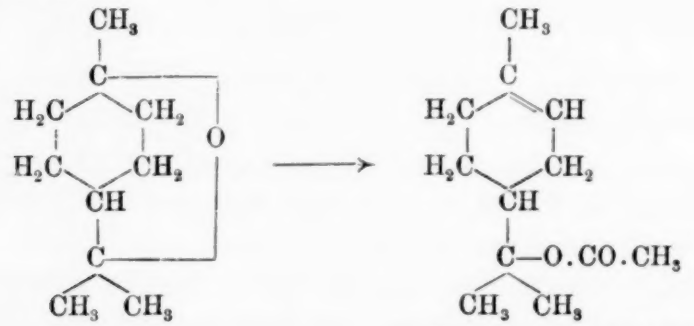
[1]) Journ. Chem. Soc., London **91**, 1079 (1907).

[2]) Bei der $AlCl_3$-Einwirkung wird ein Methoxyl entmethyliert.

[3]) Der Abbau des Trimethyl-allo-brasilins zu den einfachen Diphenylmethanderivaten schließt gleichzeitig auch den Abbau des Brasilins selbst zu diesen Verbindungen in sich, da sich das Trimethylbrasilin über das Trimethylbrasilon in das isomere Alloprodukt überführen läßt.

Erwärmen wir den Allo-Körper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und arbeiten dann das Reaktionsgemisch wie üblich mit Wasser auf, so erhalten wir unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Um ein Acetylderivat isolieren zu können, müssen wir im Reaktionsgemisch das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol zerstören, die Lösung eindampfen und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisieren. Es scheiden sich dann farblose, derbe Krystalle von der Formel $C_{21}H_{22}O_6 = (C_{19}H_{19}O_5).CO.CH_3$ aus, die bei 121° bis 122,5° schmelzen und die gleiche Halochromie wie das Ausgangsprodukt zeigen. Schon beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Essigsäure werden sie hydrolysiert, wobei der Oxidokörper zurückgebildet wird. Von diesem unterscheidet sich das Acetylderivat ganz charakteristisch dadurch, daß es durch Kaliumpermanganat schlagartig oxydiert wird, während der Oxidokörper weit beständiger gegen Kaliumpermanganat ist. Das Acetylderivat enthält also im Gegensatz zum Oxyd wahrscheinlich eine Doppelbindung.[1])

Damit kommt die Acetylierung unseres Oxyds in Parallele zur Acetylierung des Cineols mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure, die seinerzeit von Knoevenagel[2]) beschrieben worden ist:



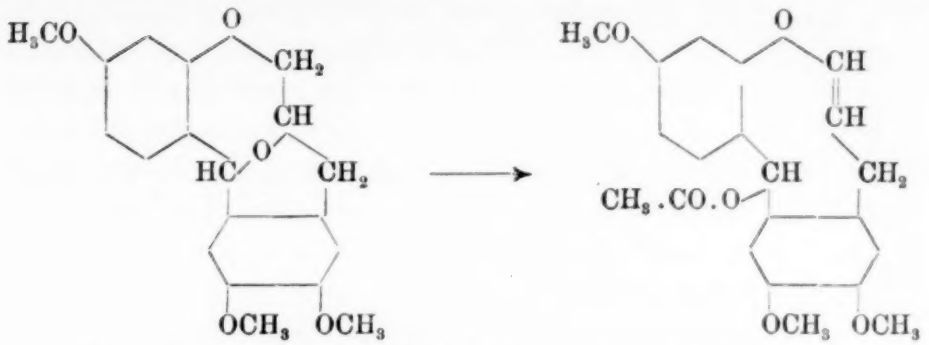
Cineol — α-Terpineolacetat,

so daß wir die Acetylierung des Allokörpers folgendermaßen formulieren wollen:

---

[1]) Schon in der vorläufigen Mitteilung [Ber. **61**, 1923 (1926)] ist das Acetylderivat des Trimethyl-allo-brasilins beschrieben worden; aus seiner Existenz wurde damals der irrige Schluß gezogen, daß in dem Allokörper ein Hydroxyl vorhanden sei.

[2]) Ann. Chem. **402**, 140 (1913).



Die oben erwähnte Rückbildung des Oxidokörpers aus dem Acetylderivat beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure findet ihr Analogon in der von Wallach[1]) aufgefundenen Bildung von Cineol (neben Dipenten und Terpinolen) beim Kochen von α-Terpineolacetat mit verdünnter Schwefelsäure.

β-Trimethyl-allo-brasilin

Das β-Trimethyl-allo-brasilin $C_{19}H_{20}O_5$ entsteht neben der α-Form bei der Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam. Es bildet farblose, derbe Prismen und schmilzt bei 143,5°, also höher als die in asbestartigen Nadeln krystallisierende α-Form vom Schmp. 135—136°. Unsere Auffassung, daß die β-Verbindung strukturidentisch mit der α-Verbindung ist, stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Die beiden isomeren Verbindungen geben mit konz. Schwefelsäure identische Halochromieerscheinungen.

2. Die β-Verbindung läßt sich ebenso wenig in ein Oxim überführen wie die α-Verbindung.

3. Mit Essigsäureanhydrid geht die β-Form (unter Ringsprengung) in ein Acetylderivat über, welches mit dem der α-Form identisch ist.

4. Beim Erwärmen mit Alkohol, dem einige Tropfen Natronlauge zugefügt sind, lagert sich die β-Form quantitativ in die α-Form um.

Nimmt man hinzu, daß sowohl die α- wie die β-Verbindung bei der Reduktion des Trimethylbrasilons entsteht, die Stellung des Brückensauerstoffs bei beiden Verbindungen

[1]) Ann. Chem. **275**, 105 (1893).

also die gleiche sein muß, so dürfte ihre Strukturidentität feststehen. Wir müssen die beiden Verbindungen also als stereoisomer zueinander betrachten; das ist nach ihrer Konstitutionsformel ohne weiteres möglich, da zwei asymmetrische Ring-Kohlenstoffatome vorhanden sind, die das Auftreten einer cis-trans-Isomerie voraussehen lassen. Am Modell erkennt man leicht, daß in unserem Falle außer der cis- auch die trans-Form realisierbar sein muß.

Versuchsteil

1. Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam

Beim Behandeln von Trimethyl-brasilon mit Natriumamalgam entstehen mindestens 8 Reaktionsprodukte, unter denen sich als Hauptprodukt das α-Trimethyl-allo-brasilin befindet; es ist isomer mit dem Trimethylbrasilin.

Bevor wir auf diese interessante Verbindung eingehen, wollen wir zunächst die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches beschreiben; auch wollen wir diejenigen Produkte kurz charakterisieren, die in zu geringer Menge entstehen, um eine genaue Untersuchung durchführen zu können. Das α-Trimethyl-allo-brasilin und seine stereoisomere β-Form werden in besonderen Abschnitten besprochen.

15 g Trimethyl-brasilon wurden unter Erwärmen in 300 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol gelöst; dann wurden bei 60° unter kräftigem Rühren portionenweise 750 g 3 prozent. Natriumamalgam eingetragen. Sobald die Reaktion beendet war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser auf 3 Liter verdünnt. Das Reduktionsprodukt schied sich nach und nach aus und konnte in folgenden Fraktionen abfiltriert werden:

Fraktion	A (10 g)	nach	2 Stunden
„	B (1 g)	„	5 „
„	C (1 g)	„	1 Tag
„	D (0,2 g)	„	3 Tagen

Nach dem Abfiltrieren der Fraktion D wurde die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa 150 ccm eingedampft; es schieden sich dann noch 3 g eines harzigen Produktes aus (Fraktion E). Die Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten war also geradezu quantitativ.

Fraktion A wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in 7 Teile zerlegt. Der Teil 1 war α-Trimethyl-allo-brasilin vom Schmp. 135—136° (5 g). Teil 2 bestand aus einem dunkeln Harz nebst farblosen Nadeln (1 g). Durch Alkohol konnte das Harz weggelöst werden. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied sich zunächst etwas α-Trimethyl-allo-brasilin aus; die Mutterlauge gab beim Fällen mit Wasser 0,5 g einer Verbindung vom Schmp. 110°. Die farblosen Nadeln wurden aus Eisessig umkrystallisiert. In ihnen lag das β-Pinakon der Reihe[1]) vom Schmp. 298° vor; eine weitere Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Das Gemisch der Teile 3 + 4 (feine Nadeln, 1,1 g) wurde durch Krystallisation aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol weiter fraktioniert. Es wurde aber ausschließlich eine Verbindung vom Schmp. 220° erhalten. Die Teile 5, 6 und 7 erweisen sich als ein Gemisch, in dem als Hauptprodukt das β-Trimethyl-allo-brasilin vom Schmp. 143,5° enthalten war; ihm waren Nädelchen vom Schmp. 220° beigemischt, die mit heißem Alkohol herausgelöst werden konnten.

Fraktion B bestand aus fast reinem α-Trimethyl-allo-brasilin (1 g).

Fraktion C bestand in der Hauptsache aus dem β-Trimethyl-allo-brasilin vom Schmp. 143,5°, dem kleine Nadeln beigemischt waren, die beim Behandeln des Gemisches mit Aceton bei Zimmertemperatur ungelöst blieben und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 165° zeigten (12 mg).

Fraktion D wurde durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig in 3 Fraktionen zerlegt; alle 3 bestanden aus dem α-Anhydrobrasilon vom Schmelzpunkt 198°. Die Mutterlauge dieser Fraktionen gab mit Wasser eine 4. Fraktion, die nach 4maligem Umkrystallisieren den Schmp. 153° zeigte. Es lag Trimethyl-brasilonol vor.

Fraktion E gab bei der Krystallisation aus Alkohol mehrere Fraktionen von reinem Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 153°. Die Mutterlaugen wurden völlig eingedampft und die Rückstände mit trocknem Äther aufgenommen; aus

[1]) P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] 137, 239 (1933).

den ätherischen Lösungen ließen sich weitere Mengen der Verbindung vom Schmp. 153° isolieren. Insgesamt wurden aus der Fraktion E 2,5 g Trimethyl-brasilonol erhalten. Die restlichen Harze waren nicht zur Krystallisation zu bringen.

Von den 8 Reaktionsprodukten sind die folgenden 4 schon bekannt:

1. α-Trimethyl-anhydrobrasilon, $C_{19}H_{16}O_5$.[1]) Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 198°, die sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Ausbeute 1 g.

2. Trimethyl-brasilonol, $C_{19}H_{20}O_6$.[2]) Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 153°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blau-roter Halochromie lösen. Ausbeute 2,5 g.

3. β-Trimethyl-brasilopinakon, $C_{38}H_{38}O_{12}$.[3]) Farblose Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 298°, die eine orange, rasch in braun umschlagende Halochromie zeigen. Ausbeute 1 g.

4. α-Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$.[4]) Aus Alkohol oder Eisessig: Asbestartige Nadeln vom Schmp. 135—136°, die sich in konz. Schwefelsäure kirschrot lösen. Ausbeute 5 g. Über diese Verbindung wird weiter unten ausführlich berichtet.

Noch nicht beschrieben sind die Verbindungen 5—8.

5. β-Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, die die gleiche Halochromie wie das α-Trimethyl-allo-brasilin zeigen. Schmelzpunkt 143,5°, Ausbeute etwa 1 g. Über diese Verbindung vgl. ebenfalls die späteren Angaben.

6. Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$ vom Schmp. 110°. Aus 50proz. wäßrigem Alkohol: farblose Nadeln mit violetter Halochromie. Ausbeute 0,5 g.

---

[1]) St. v. Kostanecki u. V. Lampe, Ber. **35**, 1667 (1902).

[2]) P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] **137**, 227 (1933).

[3]) P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] **137**, 239 (1933).

[4]) P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. **61**, 1926 (1928); Verb. vom Schmp. 133—134°.

4,710 mg lufttrockene Subst. verloren im Hochvakuum bei 60° 0,188 mg H_2O.

Monohydrat	Ber. H_2O 5,0	Gef. H_2O 4,0

4,522 mg wasserfreie Subst.: 11,065 mg CO_2, 2,470 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_6$	Ber. C 66,28	H 5,84
	Gef. „ 66,74	„ 6,11

7. Verbindung $C_{19}H_{18}O_6$ vom Schmp. 165°. Aus Eisessig: farblose Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Ausbeute 12 mg. Gibt mit dem isomeren Trimethyl-brasilon eine starke Schmelzpunktsdepression. Trocknen bei 70°.

4,500 mg Subst.: 11,001 mg CO_2, 2,05 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_6$	Ber. C 66,67	H 5,30
	Gef. „ 66,67	„ 5,10

8. Verbindung $C_{19}H_{20}O_5$ vom Schmp. 220°. Aus Eisessig: Farblose Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Ausbeute etwa 1 g.

4,748 mg getrocknete Subst.: 12,080 mg CO_2, 2,420 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,51	H 6,12
	Gef. „ 69,39	„ 5,70

2. α-Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$

Das Rohprodukt (vgl. unter 1.) krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, asbestartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und ist unlöslich, auch beim Erwärmen, in wäßrigen Alkalien. Sie ist recht widerstandsfähig gegen Kaliumpermanganat, gegen Chromsäure und gegen 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd in methylalkoholischem Kali. Brom gibt keine krystallisierten Verbindungen. Beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder dem Licht einer Quarzlampe findet keine Isomerisierung zur β-Form statt. Die Verbindung enthält keinen aktiven Wasserstoff; mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat entsteht kein Oxim.

4,980 mg Subst. (getrocknet bei 80° im Vakuum über P_2O_5): 12,700 mg CO_2, 2,720 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,47	H 6,15
	Gef. „ 69,55	„ 6,11

0,0907 g Subst. gaben nach Zerewitinoff bei 90° 0,2 ccm Methan (0°, 760 mm).

Für 1 aktives Wasserstoffatom Ber. H 0,31 Gef. H 0,01

Acetylierung. Erhitzt man die Lösung des α-Trimethyl-allo-brasilins in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden lang auf dem Wasserbad und versetzt dann mit Wasser, so erhält man unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ein Acetylderivat wird auf folgendem Wege erhalten: Man erhitzt die Verbindung mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang zum Sieden, zersetzt das überschüssige Anhydrid durch mehrfaches Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Methylalkohol, digeriert den festen Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, um das Natriumacetat zu entfernen, und krystallisiert aus Alkohol um. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 121—122,5°, die mit dem Ausgangsprodukt eine starke Depression geben, aber die gleiche Halochromie wie dieses zeigen. Schon beim kurzen Erhitzen mit verdünnter Essigsäure wird das Acetylderivat zum Ausgangsprodukt hydrolysiert. Saures Kaliumpermanganat wird in Acetonlösung schlagartig reduziert. Bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat nimmt das Acetylderivat Wasserstoff auf; es gelang aber nicht den öligen Hydrokörper, der Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbte, in krystallisierter Form zu erhalten.

4,839 mg Subst. (getrocknet über P_2O_5 bei 80° im Vakuum): 12,050 mg CO_2, 2,600 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_6$	Ber. C 68,09	H 5,99
	Gef. „ 67,91	„ 6,01

3. β-Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$

Über die Darstellung des Rohproduktes durch Reduktion des Trimethyl-brasilons vgl. die Angaben unter 1. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 143,5°. Die Halochromie entspricht ganz der des α-Isomeren. Es gelang nicht, mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat ein Oxim darzustellen.

4,560 mg Subst. (aus Alkohol): 11,550 mg CO_2, 2,640 mg H_2O. — 4,762 mg Subst. (aus Eisessig): 12,100 mg CO_2, 2,700 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$ Ber. C 69,47 H 6,15
Gef. „ 69,08, 69,30 „ 6,48, 6,34

Erhitzt man die Verbindung kurze Zeit mit Alkohol, der einige Tropfen verdünnte Natronlauge enthält, so lagert sie sich in die isomere α-Form um. Die α-Form erhält man auch dann, wenn man die Verbindung 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erwärmt und die Lösung des Acetylderivats vom Schmp. 121—122,5° mit Wasser aufarbeitet. Das Umlagerungsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134—135° und gab mit der α-Form keine Depression.

4,967 mg Subst.: 12,645 mg CO_2, 2,750 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$ Gef. C 69,43 H 6,20

4. Oxy-methyl-keton, $C_{19}H_{22}O_5$

Man schüttelt 3 g Palladium-Bariumsulfat in 30 ccm Eisessig 10 Minuten lang mit reinem Sauerstoff, dann $^1/_2$ Stunde lang mit Wasserstoff, gibt 3 g α-Trimethyl-allo-brasilin hinzu und schüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Aufnahme von etwa 240 ccm Wasserstoff; Versuchsdauer etwa 17 Stunden. Dann filtriert man vom Katalysator ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 1 Liter. Nach 24 Stunden haben sich 0,8 g Reduktionsprodukt vom Schmp. 174—175° abgesetzt. Zieht man den Katalysator 3 mal mit je 100 ccm Aceton aus, so erhält man weitere 1,8 g krystallisiertes Reduktionsprodukt. Gesamtausbeute 87 % d. Th.

Größere Ansätze ließen sich nicht quantitativ reduzieren. Die geschilderte Vorbehandlung des Katalysators ist unbedingt erforderlich, wenn die Reduktion nicht vorzeitig zum Stillstand kommen soll. Man kann den vorbehandelten Katalysator zu etwa 14 Ansätzen benutzen.

Die Verbindung krystallisiert aus Benzol oder Eisessig in flachen, farblosen Nadeln vom Schmp. 176°, die keine Halochromie zeigen und auch keine $FeCl_3$-Reaktion geben. Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt entfärbt sie Kaliumpermanganat sofort. Sie ist spielend leicht löslich in wäßrigen

Laugen. Behandelt man sie mit Chromsäure in Eisessig oder Schwefelsäure, so findet nur eine langsame Oxydation statt.

4,546 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 11,500 mg CO_2, 2,770 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_5$	Ber. C 69,09	H 6,71
	Gef. „ 68,99	„ 6,82

Acetylderivat. Man erwärmt 20 mg Oxymethylketon und 0,2 g wasserfreies Natriumacetat 3 Minuten lang mit 0,5 g Essigsäureanhydrid zum Sieden, zersetzt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus verdünntem Eisessig um. Farblose Nadeln vom Schmp. 102°, die keine Halochromie zeigen.

4,908 mg Subst. (bei 60° im Hochvakuum getrocknet): 12,160 mg CO_2, 2,850 mg H_2O.

$C_{21}H_{24}O_6$	Ber. C 67,72	H 6,50
	Gef. „ 67,57	„ 6,50

Oxim. Darstellung wie üblich durch 2stündiges Erwärmen der Substanz in absolut-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Eisessig vom Schmp. 193°.

4,661 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 11,250 mg CO_2, 2,800 mg H_2O. — 4,184 mg Subst. (getrocknet wie oben): 0,149 ccm N (24,5°, 765 mm).

$C_{19}H_{23}O_5N$	Ber. C 66,05	H 6,72	N 4,05
	Gef. „ 65,83	„ 6,72	„ 4,11

Methyläther. Man löst das Oxymethylketon in verdünnter Natronlauge und behandelt die Lösung bei Wasserbadtemperatur mit überschüssigem Dimethylsulfat. Ausscheidung eines Öles, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Eisessig vom Schmp. 91°, die keine Halochromie zeigen und in wäßrigen Alkalien unlöslich sind.

5,008 mg Subst. (getrocknet im Hochvakuum bei 60°): 12,730 mg CO_2, 3,110 mg H_2O. — 3,020 mg Subst. (getrocknet wie oben): 8,115 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$C_{20}H_{24}O_5$	Ber. C 69,73	H 7,03	OCH_3 36,05
	Gef. „ 69,33	„ 6,95	„ 35,50

Mit Diazomethan in ätherischer Lösung läßt sich die Methylierung nur schwierig durchführen. Immerhin gelang es den gleichen Methyläther vom Schmp. 91° zu isolieren.

Der Methyläther läßt sich auf die übliche Weise leicht in das zugehörige Oxim überführen. Feine, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 118°.

4,678 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,440 mg CO_2, 2,890 mg H_2O. — 4,872 mg Subst. (getrocknet wie oben): 0,157 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{20}H_{25}O_5N$	Ber. C 66,81	H 7,02	N 3,72
	Gef. „ 66,70	„ 6,91	„ 3,89

5. Oxydationssäure des Oxymethylketons, $C_{17}H_{18}O_6$

Man löst 0,7 g des Oxymethylketons in 10 ccm 5prozent. methylalkoholischem Kali und gibt in der Siedehitze 2 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Man dampft nahezu zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an, äthert aus und entzieht dem Äther die gelösten sauren Bestandteile mit wäßrigem Bicarbonat. Die Bicarbonatlösung gibt mit konz. Salzsäure das gesuchte saure Oxydationsprodukt als festen, zum Teil krystallinischen Niederschlag.

Zur weiteren Reinigung erwärmt man die Rohsäure mit überschüssigem wäßrigem Bariumhydroxyd, filtriert und leitet in das klare Filtrat bis zur Sättigung Kohlendioxyd ein. Dann filtriert man vom $BaCO_3$-Niederschlag ab, dampft weitgehend ein und säuert das Filtrat an. Der Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 222—224°.

Die Oxydationssäure gibt keine $FeCl_3$-Reaktion und kein Oxim; in konz. Schwefelsäure löst sie sich farblos auf. Da ihre weitere Reinigung auf Schwierigkeiten stieß, so wurde sie in das Acetylderivat:

$$C_6H_3(OCH_3)(O.CO.CH_3)—CH_2—C_6H_2(OCH_3)_2COOH$$

übergeführt. 50 mg der Säure wurden 3 Minuten lang mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 99°.

4,630 mg Subst. (bei 60° im Hochvakuum getrocknet): 10,760 mg CO_2, 2,400 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_7$	Ber. C 63,32	H 5,60
	Gef. „ 63,38	„ 5,80

Der Methylester der Säure:

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)—CH_2—C_6H_2(OCH_3)_2.COOCH_3$$

wurde folgendermaßen erhalten: 0,1 g der Säure wurden in die absolut ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan eingetragen. Die Säure ging sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßrigem Bicarbonat ausgeschüttelt und dann eingedunstet. Der krystallinische Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 159°.

4,659 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,085 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 3,399 mg Subst. (getrocknet wie oben): 9,380 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$C_{18}H_{20}O_6$	Ber. C 65,03	H 6,07	OCH_3 37,35
	Gef. „ 64,89	„ 6,20	„ 38,15

Zum Methylomethylester der Oxydationssäure:

$$C_6H_3(OCH_3)_2—CH_2—C_6H_2(OCH_3)_2.COOCH_3$$

gelangt man auf folgende Weise: Man versetzt eine Lösung von 0,3 g des Methyläthers des Oxymethylketons $C_{19}H_{22}O_5$ in 20 ccm 5 prozent. methylalkoholischem Kali mit 2 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, äthert aus, läßt die ätherische Schicht verdunsten, behandelt den öligen Rückstand nochmals mit Wasserstoffsuperoxyd und arbeitet wie oben auf. Dann säuert man die vereinigten alkalischen Schichten an, zieht mit Äther aus, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Natriumbicarbonat durch, säuert die Bicarbonatschicht an, äthert wiederum aus und läßt den Äther verdunsten. Es hinterbleibt ein helles Öl, das beim Trocknen über P_2O_5 im Vakuum zu feinen Blättchen erstarrt. In ihnen liegt die Methylosäure vor, die zur Veresterung mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt wird. Dann wird abgedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßrigem Alkali, dann mit Wasser durchgeschüttelt und eingedampft. Es hinterbleibt ein Öl, das aus Methylalkohol in rhombischen Blättchen vom Schmp. 118—119° krystallisiert.

4,675 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,275 mg CO_2, 2,720 mg H_2O. — 3,499 mg Subst. (getrocknet wie oben): 12,050 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$C_{19}H_{22}O_6$	Ber. C 65,88	H 6,41	OCH_3 44,80
	Gef. „ 65,78	„ 6,51	„ 45,47

6. Synthese der Oxydationssäure des Oxymethylketons

a) 3,4-Dimethoxyzimtsäure. Darstellung nach Dutt[1]) durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Malonsäure in Pyridinlösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Fast quantitative Ausbeute; Schmp. 180°.

b) 3,4-Dimethoxyhydrozimtsäure. Reduktion der rohen Dimethoxyzimtsäure mit Natriumamalgam nach Tiemann und Nagai.[2]) Ausbeute etwa 90% d. Th. Schmp. 95° unter vorhergehendem Erweichen.

c) 3,4-Dimethoxy-hydrindon.[3]) Die rohe Dihydrosäure wurde in Portionen von 30 g in Benzol in der Wärme gelöst; dann wurden in die mit einigen Tropfen Wasser versetzte Lösung in 2 Portionen 200 g Phosphorpentoxyd eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit Eis versetzt, die Benzolschicht abgetrennt, mit Natronlauge ausgeschüttelt und eingedampft. Die ursprüngliche wäßrige Schicht wurde 10 mal ausgeäthert; die Ätherauszüge wurden vereinigt, mit Natronlauge ausgeschüttelt und eingedampft. Die Benzol- und Ätherrückstände bestanden aus dem gewünschten Dimethoxy-hydrindon vom Schmp. 110—115° (Lit. 115°), dessen Ausbeute aus nicht ersichtlichen Gründen stark schwankte. Zur Weiterverarbeitung war die Substanz rein genug.

d) 3,4-Dimethyloxy-isonitroso-hydrindon (Perkin). 5 g Hydrindon wurden mit 15 ccm Methylalkohol und 7 g Amylnitrit versetzt; dann wurden vorsichtig 3 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Unter starker Wärmeentwicklung trat Lösung ein. Nach wenigen Minuten schied sich die Isonitrosoverbindung in reiner Form vom Schmp. 240° ab. Ausbeute bis 85% d. Th.

e) m-Hemipinsäure. Die Isonitrosoverbindung ließ sich, im Gegensatz zu den Angaben von Perkin, nicht in der Kälte

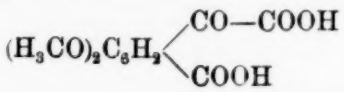
---

[1]) Chem. Zentralbl. **1925**, II, 1852.

[2]) Ber. **11**, 653 (1878).

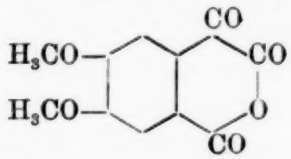
[3]) Vgl. hierzu Perkin, Journ. Chem. Soc., London **91**, 1079 (1907).

mit Kaliumpermanganat zur m-Hemipinsäure oxydieren. Dagegen gelang die Oxydation bei Wasserbadtemperatur unter Sodazusatz. Um ein genügend reines Produkt zu erzielen, mußte die Oxydation wiederholt werden. Ausbeute schlecht. Schmelzpunkt der Säure 180—182°. — Mehrfach bildete sich bei dem oxydativen Abbau des Isonitrosokörpers statt bzw. neben der m-Hemipinsäure die Ketosäure



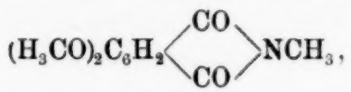
vom Schmp. 148°[1]), die durch ihr bisher unbekanntes Anhydrid (erhalten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid) vom Schmp. 212—214° charakterisiert wurde.

Analyse des Anhydrids:
4,813 mg Subst.: 9,830 mg CO_2, 1,510 mg H_2O.



Ber. C 55,93 H 3,41
Gef. „ 55,70 „ 3,51

f) m-Hemipinsäureanhydrid. 1 stündiges Kochen der m-Hemipinsäure mit Essigsäureanhydrid.[2]) Das Anhydrid schied sich beim Erkalten der Lösung in gelben, blättchenförmigen Nadeln vom Schmp. 175—177° ab (Lit. 175°); es ließ sich ohne Zersetzung sublimieren. Um sicher zu sein, daß das gesuchte Anhydrid vorlag, wurde eine Probe mit wäßrigem Methylamin auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand destilliert. Es entstand so das Methylimid



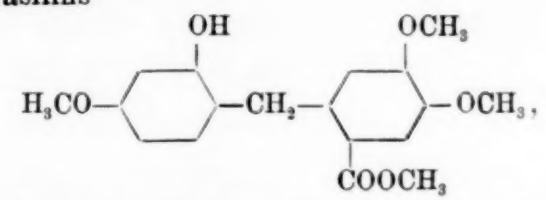
das in Übereinstimmung mit der Literatur aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 266—267° krystallisierte.

g) Benzophenonderivat.[3]) In eine auf 150° erhitzte Lösung von 1,5 g m-Hemipinsäureanhydrid in 2 g Resorcindimethyläther wurden 3 g feingepulvertes Aluminiumchlorid ein-

[1]) Harding u. Weizmann, Journ. Chem. Soc., London **97**, 1129 (1910).
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc., London **109**, 889 (1916).
[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc., London **91**, 1079 (1907).

getragen. Es setzte eine lebhafte Reaktion ein. Die Flamme wurde sofort entfernt, die feste Masse noch etwas mit einem Glasstabe durchgearbeitet und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich ein zähes Öl ab, welches in Eisessig gelöst wurde. Aus der Lösung krystallisierten etwa 0,3 g m-Hemipinsäureanhydrid aus, deren Mutterlauge mit Wasser gefällt wurde. Das abgeschiedene Öl wurde unter Zusatz von etwas Äther in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung zur Entfernung von Resorcindimethyläther ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert. Es setzte sich so das Kondensationsprodukt als gelbes Pulver ab, das nicht zur Krystallisation zu bringen war (vgl. auch Perkin); es wurde gleich weiter verarbeitet.

h) Diphenylmethanderivate. Das rohe Benzophenonderivat wurde 5 Stunden lang in siedendem Eisessig mit einem Überschuß von Zinkstaub reduziert; dann wurde die Lösung abgegossen, der Rückstand mit Eisessig ausgekocht und die vereinigten Eisessiglösungen eingeengt. Auf Zusatz von Wasser setzte sich ein farbloses Produkt ab (0,2 g), das über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen wurde. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein und das Reduktionsprodukt ging in Lösung. Diese wurde noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, über Nacht stehen gelassen, mit wäßrigem Bicarbonat ausgeschüttelt (zur Entfernung unveresterter Säure) und ihr dann mit Natronlauge der phenolische Säureester entzogen. Die NaOH-Lösung gab beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag vom Schmp. 153—157°, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde: Flache, rhombisch begrenzte, farblose Blättchen und Stäbchen vom Schmp. 159°, die mit dem Oxysäuremethylester vom Schmp. 159°, erhalten durch Abbau des Trimethyl-allobrasilins

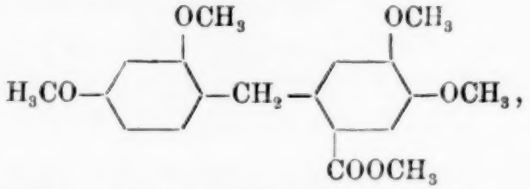


keine Depression gaben. Auch im Aussehen unter dem Mikroskop stimmten beide Substanzproben völlig überein.

4,688 mg Subst.: 11,170 mg CO_2, 2,600 mg H_2O.

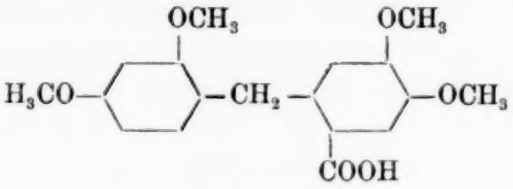
$C_{18}H_{20}O_6$	Ber. C 65,03	H 6,07
	Gef. „ 64,98	„ 6,20

Die mit Natronlauge ausgezogene ätherische Lösung (vgl. oben) hinterließ beim Eindampfen ein helles Öl, das nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 117—119°. In diesen Krystallen lag der Methyläther des Oxysäuremethylesters vor:



der nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Aussehen völlig identisch mit dem durch Abbau des Trimethyl-allobrasilins erhaltenen Produkt gleicher Zusammensetzung war.

Wurde der Methylomethylester mit wäßriger Natronlauge unter Zusatz von Alkohol so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten war und dann die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und kurz aufgekocht, so schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser feine Nadeln vom Schmp. 230—231° bildete. Hier lag die freie Säure



vor.

Bonn, Chemisches Institut, im März 1934.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Salze pyridinartiger Amine

Von **P. Pfeiffer** und **Fr. Tappermann**[1])

(Eingegangen am 15. März 1934)

Als wir beim Studium des Verhaltens des o-Phenanthrolins gegen Säuren auf merkwürdig stabile anomale Ammoniumsalze stießen, gingen wir zur Untersuchung des m-Phenanthrolins über und weiterhin, um die erhaltenen Resultate deuten zu können, zum Studium einiger Monamine, deren Salzbildung in wäßriger Lösung wir zunächst besprechen wollen.

Wir stellten uns die Frage, wieviele Mole einer Pyridinbase bzw. eines aromatischen Amins in wäßriger Lösung von 1 Mol. einer starken Säure, wie Salzsäure und Salpetersäure, gebunden werden. Da wir zur Bestimmung dieser Molzahl Löslichkeitsbestimmungen machen wollten, so wählten wir Amine aus, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert sind und sich in reinem Wasser nur wenig lösen. Unsere Wahl fiel auf die folgenden drei Verbindungen:

α-Naphthochinolin
Schmp. 49—50°

β-Naphthochinolin
Schmp. 90—91°

β-Naphthylamin
Schmp. 112°

Zunächst wurde die Löslichkeit dieser Amine in reinem Wasser bestimmt (L_1), dann ihre Löslichkeit in einer wäßrigen Säure (L_2). Die Differenz beider Werte $L_2 - L_1$ ergab mit einer für uns genügenden Genauigkeit diejenige Menge Amin, die von der gelösten Säure mit Beschlag belegt worden war.[2])

[1]) Die Vorversuche zu dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. Quehl durchgeführt.

[2]) Durch Nichtberücksichtigung der Volumenänderungen beim Auflösen der Basen, und der Zustandsänderungen der Lösungsmittel durch die aufgelösten Salze ergaben sich Ungenauigkeiten, die aber größenordnungsmäßig nicht ins Gewicht fallen.

Die Versuche ergaben, daß eine Salzsäure mit $^1/_{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung pro Mol 1,02 Mole α-Naphthochinolin, 1,12 Mole β-Naphthochinolin und 0,95 Mole β-Naphthylamin, und eine Salpetersäure mit 1,2 Molen HNO_3 in 25 ccm Lösung pro Mol 1,17 Mole β-Naphthochinolin in Lösung hält.

Verallgemeinern wir dieses Ergebnis, so folgt, daß bei den von uns gewählten Konzentrationen 1 Mol einer starken Säure in wäßriger Lösung rund 1 Mol einer Pyridinbase oder eines aromatischen Amins addiert, so daß die Säuren also geradezu quantitativ abgesättigt werden und in die Salze Am.HX bzw. deren Ionen $Am.H^+$ und X^- übergehen. Trotz dieser quantitativen Salzbildung reagieren aber die an Aminen gesättigten Säurelösungen so stark sauer (z. B. gegen Lackmus), daß man ohne die Löslichkeitsbestimmungen glauben würde, es lägen im wesentlichen noch die freien Säuren vor. Man darf also aus der stark sauren Reaktion der wäßrigen Lösung eines Aminsalzes nicht ohne weiteres auf eine starke Dissoziation des Salzes in die Komponenten schließen.[1]) Der Grund ist der, daß ein Ion $Am.H^+$, in welchem das Amin nur locker an H^+ gebunden ist, sich in seinem Verhalten weitgehend dem Wasserstoffion anschließt, welches ja als $H_2O.H^+ = (OH_3)^+$ aufzufassen ist. Ob das H^+-Ion locker an ein Amin oder aber an Wasser gebunden ist, ist für sein Verhalten gegen Indikatoren prinzipiell gleichgültig.[2]) Es handelt sich jedesmal darum, daß der Ligand durch ein Farbstoffmolekül mit relativ großer Affinität zum H^+ verdrängt wird.

Die Tatsache, daß man eine Pyridiniumsalzlösung mit Alkali wie eine freie Säure titrieren kann[3]), beruht darauf, daß das (OH)-Ion mit fast gleicher Leichtigkeit aus dem Ion $Py.H^+$ das Pyridin und aus dem Ion $OH_2.H^+$ das Wasser verdrängt, entsprechend der Gleichung:

$$\text{Ligand.}\ H^+ + (OH)^- = \text{Ligand} + HO^-.H^+ = \text{Ligand} + H_2O.$$

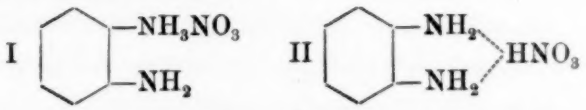
---

[1]) Eine geringe Dissoziation ist natürlich vorhanden.

[2]) Je nach der Stärke der Bindung des Amins treten kleinere oder größere Unterschiede auf, die sich leicht übersehen lassen. So wird im $NH_3.H^+$-Ion, in welchem das NH_3-Molekül sehr fest an das H^+-Ion gebunden ist, das NH_3-Molekül kaum noch durch ein Farbstoffmolekül verdrängt (fast neutrale Reaktion).

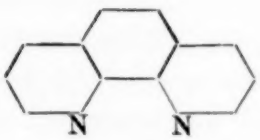
[3]) Vgl. z. B. P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. 47, 1580 (1914).

Im Anschluß an die oben genannten Monamine wurde auch das o-Phenylendiamin näher untersucht. 1 Mol gelöster Salpetersäure ($^{1,8}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung) hält 1,13 Mole o-Phenylendiamin in Lösung. Ob das in Lösung vorhandene Salz nach I oder II



formuliert werden muß, läßt sich nicht entscheiden.

Es sei nun das Verhalten des 2-säurigen Amins o-Phenanthrolin



gegen wäßrige Säuren geschildert. Unsere Versuche über die Fähigkeit der Salpetersäure und der β-Camphersulfonsäure o-Phenanthrolin in Lösung zu halten, ergaben das folgende Bild:

	Salpetersäure		
	$^{0,6}/_{1000}$ Mole in 25 ccm	$^{1,2}/_{1000}$ Mole in 25 ccm	$^{1,8}/_{1000}$ Mole in 25 ccm
Mole Phenanthrolin pro Mol Säure	2,24	2,34	2,37

	β-Camphersulfonsäure		
	$^{1}/_{2000}$ Mol in 25 ccm	$^{1}/_{1000}$ Mol in 25 ccm	$^{2}/_{1000}$ Mole in 25 ccm
Mole Phenanthrolin pro Mol Säure	2,01	2,18	2,18

Nehmen wir noch hinzu, daß sich der Salpetersäure und der β-Camphersulfonsäure ganz die Trichloressigsäure an die Seite stellt, so müssen wir den Schluß ziehen, daß ganz allgemein von starken einbasischen Säuren bei den von uns gewählten Konzentrationen pro Mol Säure 2 Mole Phenanthrolin gebunden werden, unabhängig von der Natur der negativen Reste, so daß in den Lösungen Salze des Typus $[H\,Am_2]X$ bzw. deren Ionen $[H\,Am_2]^+$ und X^- enthalten sind.

Der Überschuß an 2 Molen Phenanthrolin pro Mol Säure, der in den Löslichkeitsversuchen zutage tritt, ist sekundären Ursachen zuzuschreiben, die noch untersucht werden müssen.

Daß 1 Mol der 2-basischen Schwefelsäure in wäßriger Lösung 4,45 Mole Phenanthrolin aufzulösen vermag, und daß die schwache Essigsäure in wäßriger Lösung nur 1,65 Mole Phenanthrolin bindet (bei Konzentrationen, die den obigen entsprechen) ist nun ohne weiteres verständlich.

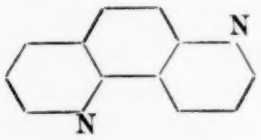
Einige kryoskopische Messungen ergänzen unsere Löslichkeitsbestimmungen aufs beste. Gibt man zu einer wäßrigen Salpetersäure ($^{0,6}/_{1000}$ Mole in 25 ccm Lösung) pro Mol HNO_3 1 Mol o-Phenanthrolin, so bleibt der Gefrierpunkt völlig unverändert; er ändert sich auch dann nicht, wenn ein zweites Molekül o-Phenanthrolin hinzugefügt wird.[1]) Daraus folgt, daß auf Zusatz von 1 und 2 Molen o-Phenanthrolin zu 1 Mol einer wäßrigen Salpetersäure keine Molekülvermehrung eintritt, die Phenanthrolinmoleküle also von den Wasserstoffionen geradezu restlos gebunden werden.

Wesentlich aber ist vor allem, daß es uns gelungen ist, ein anomales Ammoniumsalz der Formel $[H\,Am_2]X$ in krystallisierter Form zu isolieren. Aus einer wäßrigen Lösung, die auf 1 Mol HNO_3 2 Mole o-Phenanthrolin enthält, krystallisieren beim weitgehenden Eindampfen zentimeterlange, farblose, seidenglänzende Nadeln aus, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen und der Formel

$$[H\,phen_2]\,NO_3,\,H_2O$$

entsprechen. Beim Erwärmen wird das Salz wasserfrei; mit Kalilauge wird unverändertes o-Phenanthrolin zurückgebildet. Gegen Lackmus reagiert die wäßrige Lösung des Salzes stark sauer.

An das o-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ schließt sich weitgehend das isomere m-Phenanthrolin:

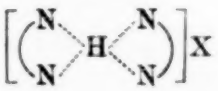


[1]) Δt bei Zusatz von 1 Mol Amin $+ 0{,}003°$, bei Zusatz von 2 Molen Amin $\pm 0{,}000°$.

an. Salzsäure ($^1/_{1000}$ Mol HCl in 25 ccm) und Salpetersäure ($^{1,2}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm) beschlagnahmen pro Mol Säure 1,94 bzw. 1,95 Mole m-Phenanthrolin, so daß also auch beim m-Phenanthrolin anomale Salze der Formel $[H\,Am_2]X$ in Lösung bestehen. Diese Salze reagieren ebenso wie die des o-Phenanthrolins stark sauer gegen Lackmus, obgleich ja freie H-Ionen nur in minimaler Menge vorhanden sein können.

Während also die „einsäurigen" Pyridinbasen, wie etwa die beiden Naphthochinoline, in Lösung nur Salze des normalen Typus $[H\,Am]X$ geben, leiten sich von den beiden Phenanthrolinen anomale Salze der Formel $[H\,Am_2]X$ ab, die noch dazu in Lösung sehr beständig sind. Dieser Unterschied ist nicht recht verständlich, zumal ja die beiden Naphthochinoline als die Grundkörper der Phenanthroline betrachtet werden müssen. Man sieht nicht ein, warum der Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom die Bildung anomaler Salze begünstigt.

Wäre die anomale Ammoniumsalzbildung nur beim o-Phenanthrolin vorhanden, so könnte man an die Entstehung von „Komplexsalzen" des Typus:



mit koordinativ 4 wertigem Wasserstoffion denken. Eine solche Formulierung stößt aber beim m-Phenanthrolin auf große Schwierigkeiten. Man verzichtet also am besten vorläufig auf jede Erklärung der besonderen Neigung der Phenanthroline zur Bildung anomaler Salze und gibt diesen die einfache Koordinationsformel:

$$[\text{phen} \,.\, H \,.\, \text{phen}]\,X\,.$$

Versuchsteil

1. Darstellung der Amine

α-Naphthochinolin. Darstellung nach A. Claus und P. Imhoff.[1]) Reinigung des rohen Amins durch Vakuumdestillation. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 49—50°.

[1]) Dies. Journ. **57**, 68 (1898).

β-Naphthochinolin. Darstellung nach Chr. A. Knueppel.[1]) Reinigung des Rohproduktes durch Vakuumdestillation. Nach dem Umkrystallisieren des Destillats aus Petroläther: Farblose Krystalle vom Schmp. 90—91°.

o-Phenanthrolin. Man verfährt in Verbesserung der Vorschrift von W. Hieber und F. Mühlbauer[2]) zweckmäßig folgendermaßen. Man gibt in einem Rundkolben zu 20 g o-Phenylendiamin und 100 g wasserfreiem Glycerin ein Gemisch von 55 g Arsensäure und 100 g konz. Schwefelsäure, versieht das Gefäß mit einem 50 cm langen Steigrohr und erhitzt das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln langsam bis zum Eintritt der Reaktion. Ist diese beendet, so wird noch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man, stumpft bis zur schwach sauren Reaktion ab und filtriert siedend heiß von den ausgeschiedenen Harzmassen ab. Diese zieht man noch 3 mal mit heißem, schwach schwefelsaurem Wasser aus. Dann kocht man die vereinigten Filtrate einige Minuten mit Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit einer konz. wäßrigen Sublimatlösung. Es scheidet sich so die $HgCl_2$-Verbindung der Base aus, die abgesaugt, in Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von H_2SO_4 in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Nach dem Abfiltrieren des HgS-Niederschlags kocht man wieder mit Tierkohle und filtriert, wobei man meist ein fast farbloses Filtrat erhält. Es wird in einem Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Chloroformauszüge hinterlassen nach dem Verdampfen das rohe o-Phenanthrolin als hell-bräunlich gefärbte Krystallmasse. Ausbeute bis zu 17 g. Durch 2 maliges Umkrystallisieren aus viel Wasser erhält man das o-Phenanthrolin als völlig reines Monohydrat vom Schmp. 101—102°.

m-Phenanthrolin. Die Verbindung wurde nach den Angaben von C. R. Smith[3]) in guter Ausbeute erhalten. Nach der Destillation wurde das Rohprodukt 2 mal aus Wasser um-

[1]) Ber. **29**, 708 (1896).
[2]) Ber. **61**, 2150 (1928).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 400 (1930).

krystallisiert. — Farblose Krystalle des Dihydrats vom Schmelzpunkt 63,5—64,5°.

2. Di-o-phenanthrolin-mononitrat, $[H\,phen_2]NO_3, H_2O$

Man gibt zu $^1/_{1000}$ Mol HNO_3 in wäßriger Lösung $^{2.2}/_{1000}$ Mole o-Phenanthrolinhydrat, erwärmt bis zur Lösung und dampft weitgehend zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheiden sich dann lange, farblose, seidenglänzende Nadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Sie lösen sich spielend leicht in Wasser; die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer.

Hydrat.

0,1590 g Subst. gaben bei 110° im Vakuum über P_2O_5 0,0062 g H_2O ab. — 4,965 mg Subst. verloren beim Erhitzen 0,198 mg H_2O.

$[H\,phen_2]NO_3, H_2O$ Ber. H_2O 4,08 Gef. H_2O 3,90, 3,98

Wasserfreies Salz.

4,748 mg Subst.: 11,790 mg CO_2, 1,84 mg H_2O. — 4,364 mg Subst.: 0,620 ccm N (23,5°, 762 mm).

$[H\,phen_2]NO_3$	Ber. C 68,08	H 4,05	N 16,56
	Gef. „ 67,72	„ 4,34	„ 16,40

HNO_3 : phen = 1 : 2,04

Nach einmaligem Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser seidenartige, zentimeterlange Nadeln, die folgende Analysenresultate gaben:

Hydrat.

0,2106 g Subst. verloren bei 80° im Vakuum über P_2O_5 0,0093 g H_2O.

Ber. H_2O 4,08 Gef. H_2O 4,41

Wasserfreies Salz.

3,956 mg Subst.: 9,895 mg CO_2, 1,470 mg H_2O. — 9,616 mg Subst. 1,328 ccm N (20°, 777 mm).

Ber. C 68,08	H 4,05	N 16,56
Gef. „ 68,22	„ 4,16	„ 16,45

3. Löslichkeitsbestimmungen

Eine abgewogene Menge der Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden sollte, wurde in einem mit Glasschliff-Stopfen versehenen Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt mit 25 ccm Wasser bzw. 25 ccm der betreffenden wäßrigen Säure versetzt.

Die Säure war vorher so eingestellt worden, daß sie pro 25 ccm die gewünschte Molzahl Säure enthielt. Die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser und der betreffenden wäßrigen Säure wurden stets gleichzeitig ausgeführt, meist in je 2 Kölbchen, um so über die Genauigkeit der Bestimmungen orientiert zu sein. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß 5 stündige Versuchsdauer vollständig genügte, um Sättigung der Lösungen zu erzielen, so wurden die Kölbchen 5 Stunden hindurch auf einer Schüttelmaschine gut geschüttelt. Dann wurden die Lösungen durch Glassintertiegel, die vorher gewogen waren, filtriert und die Rückstände samt Tiegel zunächst über Chlorcalcium, dann im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet.[1]) Wir überzeugten uns natürlich, daß die Rückstände aus reinen Aminen bestanden, und daß sich bei den hydratisierten Aminen die Hydratstufe bei den Löslichkeitsbestimmungen nicht änderte.

a) α-Naphthochinolin + $^1/_{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 21° 4,6 bzw. 4,1 mg, im Durchschnitt also 4,4 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 21° 187,5 bzw. 188,3 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HCl 1,02 bzw. 1,03 Mole Amin zusätzlich gelöst.

b) β-Naphthochinolin + $^1/_{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 18° 4,6 bzw. 4,5 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 18° 204,4 bzw. 206,4 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HCl 1,12 bzw. 1,13 Mole Amin zusätzlich gelöst.

c) β-Naphthochinolin + $^{1,2}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 7,4 bzw. 7,1, also im Durchschnitt 7,3 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 22° 258,2 bzw. 258,2 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 1,17 bzw. 1,17 Mole Amin zusätzlich gelöst.

d) β-Naphthylamin + $^1/_{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 23° 23,3 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 23° 156,7 bzw. 160,5 mg Amin.

---

[1]) Beim Arbeiten mit hydratisierten Aminen mußte beim Ausrechnen der Löslichkeiten berücksichtigt werden, daß die nach dem Trocknen gewogenen Tiegelrückstände wasserfrei waren.

Danach wurden von 1 Mol HCl 0,93 bzw. 0,96 Mole Amin zusätzlich gelöst.

e) o-Phenylendiamin + $^{1,8}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 21,5° 863,1 bzw. 868,5 mg Amin, also im Durchschnitt 865,8 mg. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 21,5° 1084,0 bzw. 1087,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 1,12 bzw. 1,14 Mole Amin zusätzlich gelöst.

f) o-Phenanthrolinhydrat + $^{0,6}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 79,9 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 25° 346,2 bzw. 345,5 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,24 bzw. 2,23 Mole HNO_3 zusätzlich gelöst.

g) o-Phenanthrolinhydrat + $^{1,2}/_{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 79,6 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 25° 634,3 bzw. 636,7 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,33 bzw. 2,34 Mole Amin zusätzlich gelöst.

h) o-Phenanthrolinhydrat + $^{1,8}/_{1000}$ Mole Salpetersäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 27° 83,8 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 27° 922,5 bzw. 931,3 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,35 bzw. 2,38 Mole Amin zusätzlich gelöst.

i) o-Phenanthrolinhydrat + $^{1}/_{2000}$ Mol β-d-Campersulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 275,9 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,01 Mole Amin zusätzlich gelöst.

k) o-Phenanthrolinhydrat + $^{1}/_{1000}$ Mol β-d-Campersulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 508,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,18 Mole Amin zusätzlich gelöst.

l) o-Phenanthrolinhydrat + $^{2}/_{1000}$ Mole β-d-Campersulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 941,2 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,18 Mole Amin zusätzlich gelöst.

m) o-Phenanthrolinhydrat + $^1/_{1000}$ Mol Trichloressigsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 538,7 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,33 Mole Amin zusätzlich gelöst.

n) o-Phenanthrolinhydrat + $^1/_{1000}$ Mol Essigsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 409,5 bzw. 399,1 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 1,68 bzw. 1,63 Mole Amin zusätzlich gelöst.

o) o-Phenanthrolinhydrat + $^1/_{1000}$ Mol Schwefelsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 959,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 4,45 Mole Amin zusätzlich gelöst.

p) m-Phenanthrolinhydrat + $^1/_{1000}$ Mol Salzsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 11,7 bzw. 12,1 mg, also durchschnittlich 11,9 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten 431,2 bzw. 431,8 mg Amin. Daher wurden durch 1 Mol Säure 1,94 bzw. 1,94 Mole Amin zusätzlich gelöst.

q) m-Phenanthrolinhydrat + $^{1,2}/_{1000}$ Mole Salpetersäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 8,9 bzw. 9,9 mg, also durchschnittlich 9,4 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 513,7 bzw. 517,4 mg Amin. Danach wurden durch 1 Mol Säure 1,94 bzw. 1,96 Mole Amin zusätzlich gelöst.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Über eine neue Methode zur Reduktion von Nitrilen

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen 23. März 1934)

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, wie sich auf die reduzierend-hydrierende Wirkung der Chromosalze eine allgemein anwendbare Methode zur Hydrierung von Nitrilen zu den entsprechenden primären Aminen gründen läßt, die sich nicht allein bei aliphatischen und aromatischen Nitrilen bewährt, sondern auch bei solchen, wo bisher gebräuchliche Methoden versagten. Die Heranziehung der Chromosalze zu diesem Zweck lag nahe, als in der Literatur bereits eine Reihe erfolgreich durchgeführter Reduktionen organischer Verbindungen mittels dieser Salze beschrieben sind.[1])

Bei den ersten Reduktionsversuchen, ausgeführt an Benzonitril, zeigte sich, daß dieses Nitril selbst bei stundenlangem Kochen mit Chromochlorid in neutraler oder schwach salzsaurer Lösung unangegriffen bleibt bzw. teilweise verseift wird. Auch Versuche, durch langsames Zufließenlassen von Pottaschelösung oder Lauge zur kochenden wäßrigen Lösung des Chromosalzes und des Nitrils führten nicht zum gewünschten Ergebnis, vielmehr oxydierte sich das dabei ausfallende Chromohydroxyd zu Chromihydroxyd unter Freiwerden von Wasserstoff, der ohne das Nitril zu hydrieren entwich. Erst als durch Ersatz der wäßrigen Chromochloridlösung durch eine Suspension von

[1]) Berthelot, Ann. Chim. 9, 401 (1866); W. Traube u. Passarge, Ber. 49, 1692 (1916); W. Traube u. W. Lange, Ber. 58, 2774 (1925); J. B. Conant u. H. B. Cutter, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1016 (1926).

Chromoacetat in Alkohol die Zahl der flüssigen Phasen in dem heterogenen System auf eine reduziert wurde, ließ die Bildung von Benzylamin den sinnrichtigen Verlauf der Reaktion erkennen. Zur Erzielung einer praktisch befriedigenden Ausbeute erwies es sich nur noch als notwendig, das Gemisch während der ganzen Reaktionsdauer kräftig zu rühren. Die aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation isolierte Base erwies sich als ein Gemisch von Monobenzylamin mit geringen Mengen von Dibenzylamin.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen ließ sich Acetonitril zu Äthylamin reduzieren. Die Bildung von Diäthylamin konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Die dem Benzylamin analogen Pyridylaminomethane waren bisher unbekannt. Versuche von R. Camps[1]), durch Reduktion von 2-Cyanpyridin mittels Natriumamalgam zum 2-Pyridylmethylamin zu gelangen, schlugen fehl, vielmehr erfolgte die Wasserstoffanlagerung nach den Angaben dieses Autors in dem Sinne, daß die Cyangruppe als Blausäure abgespalten und Pyridin zurückgebildet wurde. Gleichzeitig trat auch Verseifung des Nitrils zu Picolinsäureamid und weiter zu Picolinsäure ein. Kein besseres Resultat zeigte ein Versuch mit Aluminiumamalgam am 4-Cyanpyridin. — Im Vorjahre berichteten J. B. Wibaut und J. Overhoff[2]) über das 2,6-Dichlor-4-pyridyl-aminomethan, das sie durch Übertragung der Methode von Stephen[3]) auf das 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin anstatt des zu erwartenden Aldimids erhalten hatten. 2-Cyanpyridin den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen, erhielten sie zum größten Teil unverändert zurück; der restliche Teil war verseift worden. Die Entstehung von 2-Pyridylaminomethan konnten sie nicht beobachten.

Bei der Übertragung der neuen Reduktionsmethode auf das 2-Cyanpyridin besaß das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung mit einem Überschuß von Chromosalz intensiven Pyridin- und Ammoniakgeruch. Die naheliegende Vermutung, daß sich analog der Angabe von Camps, die dieser Autor

[1]) Arch. Pharm. **240**, 266 (1902).
[2]) Rec. Trav. chim. Pays-bas **52**, 55 (1933).
[3]) Journ. Chem. Soc., London **129**, 1874 (1925).

jedoch durch keinerlei nähere Identifizierung der Reaktionsprodukte belegte, der Cyanrest des 2-Cyanpyridins unter Bildung von Pyridin in Form von Blausäure bzw. Methylamin abgespalten habe, erwies sich als irrig. Bei der fraktionierten Destillation des Basengemisches wurde eine bei 124—128° siedende Pyridinbase erhalten, die sich mittels Kaliumpermanganat zu Picolinsäure oxydieren ließ und so als 2-Methylpyridin erkannt wurde, dessen Siedepunkt (132°) durch Feuchtigkeitsspuren herabgesetzt war. Dieses Ergebnis zeigte, daß die Reduktion des 2-Cyanpyridins unter Aufnahme von 6½ Wasserstoffatomen und Spaltung zu 2-Methylpyridin und Ammoniak weiter als beabsichtigt vorgeschritten war, so daß sich die Möglichkeit eröffnete, durch Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge des Chromosalzes (entsprechend 4 Wasserstoffatomen) die Reduktion in dem gewünschten Stadium festzuhalten. Bei Durchführung des Versuches mit den in diesem Sinne geänderten Mengenverhältnissen entstanden tatsächlich unbedeutende, nur durch den Geruch nachweisbare Mengen von Picolin. Das Hauptprodukt bildete jetzt das gesuchte 2-Pyridyl-aminomethan in befriedigender Ausbeute.

Die mit der theoretisch erforderlichen Menge Chromosalz durchgeführte Reduktion des 2,6-Dichlor-4-cyanpyridins ergab das bereits von Wibaut und Overhoff beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Sr. Antonella Theyerl)

Mono- und Di-benzylamin aus Benzonitril

Da die Arbeitsweise in allen Fällen nahezu die gleiche war, genügt es, sie an einem Beispiele näher zu beschreiben.

Aus 150 g Kaliumbichromat nach vorheriger Reduktion zu Chromichlorid mittels Alkohol und Salzsäure, sowie weiterer Reduktion durch Schütteln mit granuliertem Zink und Fällen der erhaltenen Chromochloridlösung mit konz. Natriumacetatlösung dargestelltes Chromoacetat wurde in einen mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen, weithalsigen Kolben eingefüllt, mit 500 ccm Alkohol überschichtet, 15 g Benzonitril zugesetzt und unter Durchleiten von Wasserstoff und lang-

samem Zutropfen einer Lösung von 80 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser während 1 Stunde in gelindem Sieden erhalten. Das rote Chromoacetat war dann in grünes Chromihydroxyd übergegangen. Das Reaktionsgemisch wurde schwach angesäuert und mit Wasserdampf der Alkohol und unverändertes Benzonitril übergetrieben. Nun wurde mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht und neuerdings mit Wasserdampf so lange destilliert, als das Destillat gegen Lackmus noch alkalisch reagierte. Die vereinigten Destillate wurden mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die grobblättrige Krystallmasse des Chlorhydrats wurde mit konz. Kalilauge zerlegt, die Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene Basengemisch mit einer kleinen Widmerkolonne im Vakuum fraktioniert. Dabei wurden 4 g einer bei 65—66° und 10 mm Hg, sowie nahezu 1 g einer bei etwa 150° und 10 mm Hg übergehenden Fraktion erhalten.

Die tiefersiedende Fraktion erwies sich als eine farblose, mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbare, mit Salzsäuregas dichte Nebel bildende Flüssigkeit. Diese Eigenschaften, sowie die des in quadratischen Tafeln krystallisierenden, unscharf bei 240—246° schmelzenden Chlorhydrats stimmen mit den für das Monobenzylamin angegebenen Merkmalen überein. Die Substanz wurde als Chlorhydrat analysiert.

0,1709 g Subst.: 0,1726 g AgCl. — 0,0360 g Subst.: 3,08 ccm N (19°, 734 mm).

$C_7H_9N.HCl$	Ber. Cl 24,64	N 9,73
	Gef. „ 24,98	„ 9,66

Der höher siedende Anteil war mit Alkohol und Äther mischbar, in Wasser nahezu unlöslich. Wie die Analyse des bei 249—253° schmelzenden, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer löslichen, in flachen, breiten Nädelchen krystallisierenden Chlorhydrats zeigte, lag Dibenzylamin vor.

0,0946 g Subst.: 0,0589 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N.HCl$	Ber. Cl 15,16	Gef. Cl 15,41

Äthylamin aus Acetonitril

Aus 150 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 33 g Acetonitril, 90 g Kaliumhydroxyd, Reaktionsdauer 2 Stdn., Aufarbeitung wie oben, nur wurde das bei der zweiten Wasserdampfdestillation Übergehende in Salzsäure aufgefangen. Das durch Abdampfen der salzsauren Lösung erhaltene Chlorhydrat wurde durch Ausziehen mit wenig Alkohol vom beigemengten Salmiak getrennt. Beim Stehen des alkoholischen Auszuges in Eis schied sich noch eine kleine Menge Salmiaks aus, von dem abgesaugt wurde. Das alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Abdampfen eine strahlig-krystalline, an der Luft zerfließliche Krystallmasse in einer Ausbeute von 6 g. Die Chlorbestimmung ergab den für das Chlorhydrat des Äthylamins geforderten Wert.

0,1798 g Subst.: 0,3144 g AgCl.

$C_2H_7N.HCl$ Ber. Cl 43,49 Gef. Cl 43,28

Die Substanz wurde weiter als Chloroplatinat identifiziert.

0,1005 g Subst.: 0,0393 g Pt.

$(C_2H_5.NH_2)_2.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 39,04 Gef. Pt 39,10

2-Pyridyl-amino-methan aus 2-Cyanpyridin

Das für die Darstellung des 2-Cyanpyridins benötigte Picolinsäureamid ließ sich ohne vorherige Isolierung des Methylesters einfacher durch direkte Umsetzung des Esterifizierungsgemisches, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des Säurechlorhydrats mit den gleichen Gewichtsmengen konz. Schwefelsäure und Methylalkohol, mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak und Extraktion mittels Chloroform gewinnen.

Aus 50 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 6 g 2-Cyanpyridin, 300 ccm Alkohol, 25 g Kaliumhydroxyd. Im Verlaufe der Umsetzung bildete sich eine fast klare, blauviolette Lösung. Chromihydroxyd fiel erst aus, als nach dem Abdestillieren des Alkohols vor der weiteren Wasserdampfdestillation Kalilauge im Überschuß zugesetzt wurde. Die vereinigten alkalischen Destillate wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, das rückständige Chlorhydrat mit 50prozent. Kalilauge zerlegt und die in öligen Tropfen ausgeschiedene, nur sehr schwachen Pyridingeruch

zeigende Base in Äther aufgenommen. Der Rückstand der in üblicher Weise aufgearbeiteten ätherischen Lösung lieferte bei der Vakuumdestillation nach Abfangung eines kleinen, Pyridingeruch zeigenden Vorlaufes eine bei 78—80° und 12 mm übergehende, nahezu farblose Flüssigkeit, die selbst bei längerem Aufbewahren bei 0° nicht erstarrte. Ausbeute etwa 2,5 g. Die Substanz ist mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, besitzt piperidinähnlichen Geruch und vereinigt sich begierig mit Kohlendioxyd. Ihre wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und schmeckt brennend. Die angesäuerte Lösung der Base entwickelt bei Zusatz von Nitritlösung sofort stürmisch Stickstoff. Diese Eigenschaften, sowie das Analysenresultat zeigten, daß in der Substanz tatsächlich das von anderer Seite bisher erfolglos gesuchte 2-Pyridyl-amino-methan vorlag.

0,0243 g Subst.: 5,63 ccm N (21°, 732 mm).

$C_6H_8N_2$ Ber. N 25,92 Gef. N 25,63

2-Pyridyl-amino-methan-dichlorhydrat

Aus der Base durch Abdampfen mit Salzsäure. Schmp. 209—212° unter Dunkelfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser.

0,1392 g Subst.: 0,2170 g AgCl.

$C_6H_8N_2.2HCl$ Ber. Cl 39,20 Gef. Cl 38,56

Liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches, in seideglänzenden, goldgelben Blättchen krystallisierendes Chloroplatinat.

2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan aus 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin

Aus 60 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 12 g 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin, 350 ccm Alkohol, 23 g Kaliumhydroxyd. Die Erscheinungen bei der Reduktion waren die gleichen wie beim 2-Cyanpyridin. Das durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Destillate erhaltene Chlorhydrat lieferte bei der Zerlegung mit Lauge das bereits von Wibaut und Overhoff beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz bei 73°. Ausbeute 4,5 g.

0,0206 g Subst.: 2,84 ccm N (19°, 738 mm). — 0,1116 g Subst.: 0,1790 g AgCl.

$C_6H_6N_2Cl_2$	Ber. N 15,54	Cl 40,07
	Gef. „ 15,65	„ 39,66

Chlorhydrat. Die Auflösung der Base in wenig warmer, mäßig verdünnter Salzsäure erstarrte beim Abkühlen zu einem dichten Krystallbrei. Die aus wenig heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz beim Eintauchen in den auf 270° vorgeheizten Schmelzpunktsapparat bei 275—277° unter Aufschäumen und Zersetzung. Beim langsamen Erhitzen begann sie sich schon bei ungefähr 240° unter Dunkelfärbung zu zersetzen. Die Substanz enthält infolge der Abschwächung des basischen Charakters des Pyridinstickstoffes durch die beiden benachbarten Chloratome nur 1 Mol Chlorwasserstoff gebunden.

0,1734 g Subst.: 0,1179 g AgCl.

$C_6H_6N_2Cl_2.HCl$	Ber. Chlorhydrat-Cl	16,61
	Gef. „	16,82

Die Substanz lieferte auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter Stickstoffentwicklung 2,6-Dichlor-4-pyridylmethanol als flockigen, gelben Niederschlag, das sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle und weiter aus verdünntem Alkohol in Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen Substanz[1]) erwies.

Benzoylderivat. Aus Äther rosettenartig angeordnete, spitze Nädelchen vom Schmp. 61—63°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, warmem Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0246 g Subst.: 2,19 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$	Ber. N 9,97	Gef. N 10,08

Die Übertragung der Methode auf andere Nitrile und die Untersuchung der mit ihrer Hilfe zugänglichen unsubstituierten Pyridylaminomethane bitte ich mir für einige Zeit zu überlassen.

[1]) R. Graf, dies. Journ. [2] **134**, 184 (1932); vgl. auch Wibaut u. Overhoff, a. a. O.

Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure

Von T. S. Stevens

(Eingegangen 22. März 1934)

K. H. Slotta und G. Haberland[1]) haben neulich eine Synthese der Homopiperonylsäure beschrieben, offenbar ohne Kenntnis einer prinzipiell fast identischen Synthese, die ich vor einigen Jahren veröffentlicht habe.[2]) Ich habe die Vorschrift der Breslauer Chemiker befolgt und mich leicht überzeugt, daß die Darstellung des Methylendioxymandelsäuremethylesters in dieser Weise besser gelingt, als die des Äthylesters nach G. Barger und A. J. Ewins[3]); für die Reduktion dagegen ist mein Verfahren weit zweckmäßiger. Es ist daher sehr empfehlenswert, die beiden Synthesen zu kombinieren; die nötige Verseifung des nach Slotta und Haberland bereiteten Methylendioxymandelsäuremethylesters wird sofort und quantitativ durch kochende, 8 prozent. Natronlauge bewirkt. Die Reduktion gelingt ebenso gut, wenn die Mandelsäure in warmem Eisessig–Chlorwasserstoff statt Eisessig–Bromwasserstoff gelöst und das Zink erst nach 20 Stunden zugesetzt wird.

Glasgow.

[1]) Dies. Journ. [2] **139**, 211 (1934).
[2]) Journ. Chem. Soc., London **1927**, 178.
[3]) Journ. Chem. Soc., London **95**, 554 (1909).

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn

Di- und Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren

Von **J. V. Dubský** und **J. Trtílek**

(Eingegangen am 26. März 1934)

P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim und K. Quehl[1]) haben in einer ihrer letzten Arbeiten Hexaquosalze organischer Sulfonsäuren zweiwertiger Metalle eingehend studiert, insbesondere der α- und β-Naphthalinsulfonsäuren. Von den Naphthalinsulfonaten wurden die Hexa-ammoniakate beim Mg, Cd, $[UO_2]$, die Tetra-ammoniakate beim Be, Zn und Hg dargestellt. Triäthylendiaminsalze konnten bei den Camphersulfonaten des Zn, Cd und Ni (mit 1 Mol. H_2O), Diäthylendiamin-diaquo-salze beim Cu festgestellt werden. Es ist bemerkenswert, daß beim Kupfer keine Triäthylendiaminsalze existieren; dafür treten Diaquosalze auf.

Da Triäthylendiaminsalze beim Kupfernitrat, -sulfat, -bromid, -acetat und -rhodanid existieren und uns schon vor mehreren Jahren auch die Darstellung des Chlorids gelang (J. V. Dubský, V. Dostál[2]), das Großmann-Schück[3]) nicht erhalten konnten, so haben wir Herrn Prof. Pfeiffer die Vermutung ausgesprochen (Korrespondenz vom 11. 5. 1933), daß wir überzeugt sind, daß die Triäthylendiaminsalze auch bei den Sulfonaten existieren müssen. Herr Prof. Pfeiffer antwortete uns freundlichst, daß auch er von deren Existenz überzeugt sei und Anzeichen hierfür mehrfach beobachtet habe, sowie daß es ihn außerordent-

[1]) Dies. Journ. [2] **136**, 249 (1933).

[2]) Publications de la faculté des Sciences de l'Université Masaryk **160**, 1—20 (1932).

[3]) Ztschr. anorg. Chem. **50**, 15 (1906).

lich freuen würde, da er über die Sulfonate nicht weiter zu arbeiten gedenke, wenn wir diesbezüglich unser Glück versuchen würden.

Unsere Versuche bezogen sich auf die uns zur Verfügung stehenden Sulfonsäuren des Benzols, Toluols, Nitrotoluols und des Naphthalins. Das mit 6 Mol. Krystallwasser erhaltene lichtblaue Kupfersalz der Benzolsulfonsäure konnte nur in Diäthylendiaminaquosalze übergeführt werden, die 5 bzw. 2 oder 1 Mol. Wasser aufwiesen. Es sind dies stabile Präparate von violettblauer Farbe. Ein Triäthylendiaminsalz konnte nicht gefaßt werden.

Das hellblaue, mit 6 Mol. Wasser krystallisierende Kupfersalz der Toluolsulfonsäure ergab sowohl das lichtblau-violette Diäthylendiamin-diaquosalz, als auch das Triäthylendiaminsalz, das intensiv blauviolette Schuppen bildet und mit 6 Mol. Wasser krystallisiert und schon bei 95° in eigenem Krystallwasser schmilzt. Vollkommen reine Triäthylendiaminsalze zu erhalten ist recht schwierig, da sie labiler sind als die Diäthylendiaminsalze.

Das hellblaue Kupfersalz der Nitro-toluolsulfosäure krystallisiert nur mit 4 Mol. Wasser. Es bildet ein stabiles Diäthylendiaminaquosalz mit 4 Mol. Wasser (von violettblauer Farbe) und ein Triäthylendiaminsalz, das labil ist und 9 bzw. 6 Mol. Wasser aufweist. Die Farbe ist wieder dunkelblau mit violetter Nuance bzw. intensiv blauviolett.

Das Kupfersalz der Naphthalinsulfonsäure ist farblos, krystallisiert mit 6 Mol. Wasser. Das violettblaue, stabile Diäthylendiaminsalz ist wieder ein Diaquosalz; das Triäthylendiaminsalz ist labil, sehr schwierig in reinem Zustande zu fassen.

Die Existenz der Triäthylendiaminverbindungen der Kupfersalze der Sulfonsäure ist somit sichergestellt und ihre Labilität erklärt, warum die Darstellung bzw. Isolierung der reinen Verbindungen so schwierig sei. Die überschüssigen Wassermoleküle dieser Reihe sind wohl übereinstimmend mit Pfeiffer krystallstrukturchemisch zu erklären. Bemerkenswert ist die Farbe dieser Triäthylendiaminsalze: intensiv blau, stets mit bestimmter Nuance des violetten verbunden, während die Diäthylendiamin-diaquosalze ausgesprochen violettblau gefärbt

sind. Dem entspricht auch der von Pfeiffer u. S. v. Müllenheim mitgeteilte Farbenübergang der einzelnen Reihen[1]):

$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$	α, β	hell grünlichblau
$[Cu\,en(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$		kornblumenblau
$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$		dunkelviolett
$[CuA_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$		blau.

Auch das Sulfat $[Cu\,en_3]SO_4$ ist rein blau gefärbt.

Experimenteller Teil

Das Kupfersalz der Benzolsulfonsäure wurde dargestellt aus Kupferoxyd und Benzolsulfonsäure als lichtblaue, durchsichtige Krystalle.

0,1177 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0259 g H_2O. — 0,1177 g Subst.: 0,0194 g CuO.

$[C_6H_5SO_3]_2Cu.6H_2O$ (Mol.-Gew. 485,6)	Ber. Cu	13,09	H_2O	22,24
	Gef. „	13,16	„	22,01

Versuche zur Bereitung der Substanz, $[C_6H_5SO_3]_2Cu.3en$

a) 4,85 g des fein verriebenen Kupfersalzes der Benzolsulfonsäure wurden in etwa 4 ccm 50% Äthylendiamins gelöst. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine intensiv violettblaue Lösung, die der Krystallisation überlassen wurde. Nach 48 Stdn. erhielten wir große, dunkelviolette, glänzende Krystalle. Dieselben wurden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Sie sind leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

Bei 100—110° lösen sich die Krystalle in eigenem Krystallwasser auf, dann werden sie wieder fest und zersetzen sich bei etwa 255°.

0,1082 g Subst. verlieren bei 100° 0,0156 g H_2O. — 0,1082 g Subst.: 0,0148 g CuO. — 9,03 mg Subst.: 0,759 ccm N (20°, 737 mm).

$[C_6H_5SO_3]_2Cu.2en.5H_2O$	Ber. Cu	10,81	N	9,53	H_2O	15,31
	Gef. „	10,93	„	9,52	„	14,42

Aus der Mutterlauge dieser Substanz krystallisierten über Nacht intensiv violettblaue Nädelchen des Dihydrats aus. Zersetzungspunkt bei etwa 260°.

0,1063 g Subst. verlieren bei 100° 0,0069 g H_2O. — 0,1063 g Subst.: 0,0156 g CuO. — 9,53 mg Subst.: 0,861 ccm N (18°, 734 mm).

[1]) Dies. Journ. [2] **137**, 10 (1933).

$[C_6H_5SO_3]_2Cu.2en.2H_2O$	Ber. Cu 11,72	N 10,49	H_2O 6,74
	Gef. „ 11,72	„ 10,26	„ 6,49

b) Ein Teil der vorigen Lösung wurde mit Alkohol verdünnt und vorsichtig, unter ständigem Rühren mit Äther ausgefällt. Die sehr feinen, fadenartigen, blauvioletten Nädelchen entsprechen dem Monohydrat und schmelzen bei etwa 260° zu einer dunkelblauen bis schwarzen Flüssigkeit.

0,1139 g Subst. verlieren bis 100° 0,0038 g H_2O. — 0,1139 g Subst.: 0,0180 g CuO. — 10,89 mg Subst.: 1,022 ccm N (20°, 741 mm).

$(C_6H_5.SO_3)_2.Cu.2en.H_2O$ (Mol.-Gew. 515,7)

Ber. Cu 12,33	N 10,88	H_2O 3,49
Gef. „ 12,62	„ 10,66	„ 3,34

Das Kupfersalz der Toluolsulfonsäure wurde dargestellt aus dem Bariumsalz der Toluolsulfonsäure als eine blaßblaue, seidenglänzende, fein krystallisierte Verbindung. Umkrystallisiert aus Alkohol, erhält man lichtblaue, lange, durchsichtige Krystalle.

0,1033 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0215 g H_2O. — 0,1033 g Subst.: 0,0163 g CuO.

$(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Cu.6H_2O$ Mol.-Gew. 514,2)

Ber. Cu 12,36	H_2O 21,00	Gef. Cu 12,60	H_2O 20,81

Versuche zur Bereitung der Verbindung, $(CH_3.C_6H_4.SO_3)_2Cu.3en$

2,57 g des Kupfersalzes der Toluolsulfonsäure wurden fein zerrieben und mit überschüssigem Äthylendiamin übergossen. Das lichtblaue Kupfersalz wandelt sich direkt in eine violettblaue, feinkörnige Verbindung um. Der entstandene dicke Brei wurde über Nacht sich selbst überlassen und alsdann abgesaugt, an der Luft auf der Tonplatte etwa 2 Tage getrocknet. Die Verbindung schmilzt in eigenem Krystallwasser bei 100° und zersetzt sich bei etwa 263°.

0,1131 g Subst. verlieren bei 100° 0,0186 g H_2O. — 0,1131 g Subst.: 0,0146 g CuO. — a) 10,33 mg Subst.: 1,005 ccm N (22°, 744 mm). — b) 9,60 mg Subst.: 0,957 ccm N (24°, 744 mm).

Cu : N = 1 : a) 4,85 b) 4,94

Es handelt sich wohl um eine nicht ganz reine Verbindung, und deshalb wurde sie später umkrystallisiert.

Nach dem Absaugen dieser unreinen ersten Fraktion krystallisierten aus der Mutterlauge nach einigen Tagen intensiv

blauviolett gefärbte, schuppenförmige Krystalle aus. Diese wurden gut abgesaugt, 2 Tage an der Luft getrocknet und analysiert bei gleichzeitiger Einwaage.

Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, weniger löslich in kaltem, dagegen leicht in heißem Alkohol. Bei etwa 95° schmelzen sie in eigenem Krystallwasser; die blauviolette Flüssigkeit siedet und wird wieder fest, um erst bei etwa 285° unter Zersetzung zu schmelzen. Nach längerer Zeit, auch in verschlossenem Röhrchen, ändert sich die intensiv blauviolette Farbe ins Violette. Für die Analyse wurden mit Hilfe der Lupe die schönsten Krystalle ausgesucht.

0,1166 g Subst. verlieren bei 100° 0,0220 g H_2O. — 0,1166 g Subst.: 0,0133 g CuO. — 11,68 mg Subst.: 1,171 ccm N (20°, 746 mm).

Cu : N = 1 : 5,71.

$[CH_3.C_6H_4SO_3]_2Cu.3\,en.6\,H_2O$ (Mol.-Gew. 694)

Ber. Cu 9,16	N 12,11	H_2O 15,55	
Gef. „ 9,11	„ 11,46	„ 18,87	und 1 en

Beim Trocknen ändert sich die Farbe der Krystalle ins Blauviolett. Die Substanz verliert bis 100° wahrscheinlich 1 Mol. Äthylendiamin, behält aber 2 Mol. Krystallwasser.

Ein Teil der ersten Fraktion der unreinen, körnigen, violettblauen Substanz wurde aus siedendem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung glänzende, schuppenförmige, lichtblau-violette Krystalle aus, welche abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Bei 270° verdunkeln sich die Schuppen und bei 290—294° schmelzen sie unter vollständiger Zersetzung. Diese Krystalle sind leicht in Wasser, wenig in kaltem und gut in heißem Alkohol löslich.

0,1051 g Subst. verlieren bei 110° 0,0067 g H_2O. — 0,1051 g Subst.: 0,0147 g CuO. — 8,87 mg Subst.: 0,755 ccm N (19°, 747 mm).

$[CH_3.C_6H_4.SO_3]_2.Cu.2\,en.2\,H_2O$ Ber. Cu 11,30 N 9,96 H_2O 6,40

Gef. „ 11,37 „ 9,74 „ 6,37

Das Kupfersalz der Nitro-toluolsulfonsäure wurde anlog dargestellt wie das der Toluolsulfonsäure. Die Analyse des lichtblauen Salzes ergab:

0,1146 g Subst. verlieren bis 100° 0,0107 g H_2O. — 0,1146 g Subst.: 0,0160 g CuO. — 7,84 mg Subst.: 0,295 ccm N (24°, 743 mm).

$[CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_3]_2Cu.4H_2O$ (Mol.-Gew. 568,2)

Ber.	Cu 11,18	N	4,93	H_2O	12,67
Gef.	„ 11,15	„	4,74	„	9,34

Das eine Mol. Krystallwasser konnte bei 100° nicht entfernt werden.

Versuch zur Bereitung der Verbindung, $[CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_3]_2.Cu.3en$

1,42 g des obigen Kupfersalzes der Nitro-toluolsulfonsäure wurden fein verrieben und mit 1 ccm der 50 prozent. Lösung des Äthylendiamins übergossen. Das Kupfersalz löst sich nicht auf, wandelt sich jedoch direkt in einen intensiv violettblau gefärbten Brei um, der über Nacht sich selbst überlassen wurde. Die beim Absaugen erhaltene violettblaue sandige Substanz wurde an der Luft getrocknet; sie trocknet schwer und scheint schwach hygroskopisch zu sein. Die Einwaage für die Analyse wurde zu gleicher Zeit ausgeführt.

Die Verbindung ist leicht in Wasser, weniger in kaltem, gut in heißem Alkohol löslich. Zersetzung tritt bei 255° ein.

Nach längerem Stehen an der Luft, auch in verschlossenem Röhrchen, sind an den Rändern lichtere, violetter verfärbte Stellen wahrzunehmen, wahrscheinlich Anzeichen der beginnenden Zersetzung.

0,1220 g Subst. verlieren bis 100° 0,0246 g H_2O. — 0,1220 g Subst.: 0,0114 g CuO. — 10,20 mg Subst.: 1,220 ccm N (24°, 742 mm).

$Cu : N = 1 : 8,16$

$[CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_3]_2Cu, 3en.9H_2O$ (Mol.-Gew. 837,7).

Ber.	Cu 7,59	N	13,37	H_2O.en	19,33
Gef.	„ 7,46	„	13,42	„	20,16

Beim Trocknen ändert sich die intensiv violettblaue Farbe der Substanz, wird lichter, verliert das 3. Mol. des Äthylendiamins und behält nur 6 Mol. Wasser.

Nach dem Absaugen dieser Fraktion erhielten wir nach 3 Tagen aus der Mutterlauge violettblaue Nädelchen in sehr geringer Menge. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 260°.

2,86 mg Subst.: 0,353 ccm N (20°, 742 mm) = 14,04 % N (Mol.-Gew. 99,7). — 2,35 mg Subst. nach dem Trocknen: 0,250 ccm N (20°, 737 mm) = 12,02 % N. — 2,35 mg Subst. verlieren bis 100° 0,40 mg H_2O.en = 17,02 % H_2O.en.

was übereinstimmt mit der Zusammensetzung der Hexamminverbindung; auch der Schmelzpunkt ist derselbe. Beim Trocknen verliert die Verbindung zum Teil das 3. Mol. des Äthylendiamins.

a) Ein Teil der ersten Krystallfraktion wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheiden sich glänzende violettblaue Schuppen aus, die nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol einen Tag am Ton an der Luft getrocknet wurden.

20,28 mg Subst. verlieren bei 100° 1,63 mg H_2O. — 20,28 mg Subst.: 2,37 mg CuO. — 8,80 mg Subst.: 0,916 ccm N (20°, 750 mm).

$[CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_3]_2Cu.2en.4H_2O$ (Mol.-Gew. 687,6).

Ber.	Cu 9,25	N 12,21	H_2O 10,47
Gef.	„ 9,34	„ 11,97	„ 8,04

b) Ein anderer Teil der ersten Krystallfraktion wurde aus heißer 50 prozent. Äthylendiaminlösung umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich kleine, intensiv dunkelblaue Krystalle mit violetter Nuance aus.

Werden sie mit kaltem Alkohol gewaschen, so ändert sich die dunkle Farbe ins lichtviolettblaue.

Die Krystalle sind nicht beständig, nach einigen Tagen erscheinen an ihnen kleine Tröpfchen, wahrscheinlich des sich ausscheidenden Äthylendiamin. Zersetzungsp. bei 258°.

0,1025 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0239 g H_2O. — 0,0791 g Subst.: 0,0082 g CuO. — 11,33 mg Subst.: 1,407 ccm N (17,5°, 739 mm).

Nach dem Trocknen:

12,38 mg Subst.: 1,260 ccm N (15°, 738 mm).

Cu : N = 1 : 7,78

$[CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_3]_2Cu.3en.6H_2O$ (Mol.-Gew. 783,6).

Ber.	Cu 8,11	N 14,30	H_2O 13,78	für 1 en 7,66
Gef.	„ 8,28	„ 14,19	„ 23,31	und en.

Das Kupfersalz der β-Naphthalinsulfonsäure

wurde aus dem Kaliumsalz der β-Naphthalinsulfonsäure und Kupferchlorid als beinahe farblose Blättchen mit bläulichem Seidenglanz dargestellt.

0,1366 g Subst. verlieren bei 100° 0,0181 g H_2O. — 0,1366 g Subst.: 0,0184 g CuO.

$[C_{10}H_7SO_3]_2Cu.6H_2O$ (Mol.-Gew. 585,8) Ber. Cu 10,85 H_2O 18,43
Gef. „ 10,76 „ 13,25

Die letzten 2 Mol. Wasser kann man bei 100° nicht entfernen.

Versuche zur Bereitung der Verbindung, $(C_{10}H_7.SO_3)_2Cu.3en$

1,46 g des oben beschriebenen Kupfersalzes wurden fein verrieben und mit überschüssiger 50 prozent. Äthylendiaminlösung übergossen und der intensiv blaugefärbte Brei über Nacht stehen gelassen. Die entstandene violettblaue Verbindung wurde abgesaugt und 2 Tage an der Luft getrocknet; sie zersetzt sich bei 260—265°.

0,1147 g Subst. verlieren bei 110° 0,0197 g H_2O. — 0,1147 g Subst.: 0,0127 g CuO. — 8,93 mg Subst.: 0,847 ccm N (23°, 743 mm).

$$Cu : N = 1 : 5{,}49$$

Man ersieht, daß es sich um das Hexamminsalz handelt, daß entweder teilweise schon zersetzt oder nicht völlig rein ist.

$(C_{10}H_7.SO_3)_2.Cu.3en.4H_2O$ (Mol.-Gew. 729,9).

Ber. Cu 8,71	N 11,50	H_2O 9,86	für 1 en 8,22
Gef. „ 8,85	„ 10,69	„ 17,17	und en.

Diese Verbindung verliert beim Trocknen bis 100° 1 Mol. Äthylendiamin und weist eine lichtere Farbe auf.

Beim Umkrystallisieren der ersten Fraktion aus heißem Alkohol erhielten wir nach dem Erkalten violettblaue Nädelchen, die unter Zersetzung bei 278° schmelzen.

0,1070 g Subst. verlieren bis 100° 0,0029 g H_2O. — 0,1070 g Subst.: 0,0132 g CuO. — 10,95 mg Subst.: 0,825 ccm N (20°, 747 mm).

$(C_{10}H_7.SO_3)_2.Cu.2en.2H_2O$	Ber. Cu 10,03	N 8,83	H_2O 5,68
	Gef. „ 9,86	„ 8,63	„ 2,71

Etwa 1 g des Kupfersalzes der β-Naphthalinsulfonsäure wurde in überschüssiger heißer 50 prozent. Äthylendiaminlösung (etwa 2 ccm) gelöst. Beim Erkalten der Lösung haben sich kleine blaue Nädelchen ausgeschieden, die schnell mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Ein Teil der Krystalle wurde etwa 4 Tage an der Luft und der andere Teil im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet.

Die lufttrockne Verbindung ändert ihre blaue Farbe ins Violette, ihr Zersetzungspunkt ist nicht genau zu bestimmen, etwa 275°.

0,1129 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0194 g H_2O = 17,18% H_2O. — 0,1129 g Subst.: 0,0129 g CuO = 9,13% Cu. — 7,38 mg Subst.: 0,623 ccm N (18,5°, 740 mm) = 9,66% N.

Cu : N = 1 : 4,80

Das im Exsiccator aufbewahrte Präparat behielt seine ursprüngliche Farbe. Zersetzungsp. ist bei etwa 260°.

0,1051 g Subst. verlieren bei 100° 0,0114 g H_2O und en = 10,85% H_2O und en. — 0,1051 g Subst.: 0,0119 g CuO = 9,04% Cu (Mol.-Gew. 702,8). — 8,85 mg Subst.: 0,843 ccm N (17°, 734 mm) = 10,83% N (Mol.-Gew. 129,3).

Cu : N = 1 : 5,43

Bestimmung des Stickstoffs nach dem Trocknen bei 100°:

12,77 mg Subst.: 0,735 ccm N (17°, 740 mm) = 6,92% N (Mol.-Gew. 202,1).

Aus diesem Versuche ist ersichtlich, daß die erhaltene Hexamminverbindung an der Luft Äthylendiamin verliert und Wasser aufnimmt unter gleichzeitiger Farbenänderung ins Violette und teilweisem Übergang in das Tetramminsalz. Die im Exsiccator aufbewahrte Substanz ändert sich nicht, ist jedoch nicht rein. Sie hat sich wahrscheinlich schon beim Auswaschen mit Alkohol und Äther zersetzt.

Die Viscosität der ätherischen Öle

I.

Von **Arno Müller**, Genf

(Eingegangen am 3. April 1934)

Viscositätsuntersuchungen an ätherischen Ölen[1]) sind vereinzelt schon früher, auf breiterer Basis aber erst in der letzten Zeit von mir ausgeführt worden. Ihr Wert für die Qualitätsbeurteilung derselben konnte jedoch noch nicht zweifelsfrei festgelegt werden, weil einerseits das untersuchte Material zu spärlich, anderseits aber eine für die Praxis in jeder Beziehung exakte und einfach auszuführende Bestimmungsmethode fehlte. Durch die Konstruktion des Höppler-Viscosimeters ist die letztere Schwierigkeit behoben.

Bekanntlich sind die meisten Viscosimeter nach der Poiseuillschen Capillarmethode konstruiert, die, ganz abgesehen von einigen bekannten aber ungenauen technischen Zähigkeitsmessern, auch in ihrer besten Ausführung erhebliche Fehlerquellen einschließen. Auf Grund von neuen sorgfältigen physikalischen Untersuchungen über den exzentrischen Fall von Kugeln gelang es F. Höppler[2]), ein neues Viscosimeter zu

---

[1]) E. Dowzard, Chemist and Druggist **57**, 169 (1900); Ber. von Schimmel & Co. **1901**, 26; E. Querzigh u. D. Moreschini, Rendiconti della Soc. chim. ital., fasc. XIII (1913); Ber. von Schimmel & Co., Oktober **1913**, 122; Arno Müller, Chem. Techn. Wochenschr. **1921**, 346—349; de Jong u. van Harpen, Berichten van de Afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut **1923**, Nr. 13; Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 687 (1924); Chem. Zentralbl. **1924**, II, 2797; Ber. von Schimmel & Co., April **1901**, 26; **1924**, 19; **1925**, 143; Arno Müller, „Riechstoffindustrie" **5**, 102, 126 (1930); Ber. von Schimmel & Co., **1931**, 140; E. Gildemeister, „Die ätherischen Öle", III. Aufl., Bd. I, S. 715 (1928); Arno Müller, dies. Journ. [2] **134**, 158 (1932); Ber. von Schimmel & Co. **1933**, 98.

[2]) F. Höppler, Ztschr. f. technische Physik **14**, 165 (1933); Chem. Ztg. **57**, 62 (1933).

konstruieren, das bei hoher Genauigkeit[1]) einfach in der Handhabung und sehr angemessen im Preise ist. Im folgenden und in weiteren Abhandlungen wird zunächst über die genauen Viscositäten einwandfreier ätherischer Öle berichtet werden.

Für den exzentrischen Fall von Kugeln bei rein laminaren Strömungsverhältnissen in Flüssigkeiten gelten für das Höpler-Viscosimeter folgende Beziehungen:

$$\eta \text{ in cp (Centipoise)} = F_x . (s_k - s_x) . K.$$

K ist eine Kugelkonstante, die durch die Formel

$$K = \frac{\eta_w}{F_w . (s_k - s_w)}$$

bestimmt ist.

Dies gilt für Messungen bei 20°. Sollen Messungen bei beliebigen Temperaturen ausgeführt werden, so modifiziert sich die Formel unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Kugelmetalls folgendermaßen:

$$\eta \text{ abs.} = F_x \frac{6\,G}{(D + D.\alpha.t)^3} - s_x . F_w \frac{w}{\frac{6\,G}{(D + D.\alpha.t)^3} - s_w} .$$

In den vorgenannten Formeln bedeutet:

s_k = spez. Gew. der Kugel,
s_w = spez. Gew. des Wassers,
F_x = Fallzeit der Kugel in der zu untersuchenden Flüssigkeit,
F_w = Fallzeit der Kugel in Wasser,
s_x = spez. Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit,
G = Gewicht der Kugel in Gramm,
D = Durchmesser der Kugel in Zentimetern,
α = Ausdehnungskoeffizient des Kugelmetalles,
t = Meßtemperatur,
K = Kugelkonstante,
η_w = absolute Zähigkeit des Wassers in Centipoise (bei 20° = 1,0046 cp).

Der von mir benutzte Apparat hat folgende Dimensionen:

Fallrohr: Ganze Länge: 180 mm
Fallstrecke: 50 mm
Lichte Weite: 15,987 mm (Genauigkeit ± 0,002 mm)
Neigungswinkel: 10°

[1]) Die Meßgenauigkeit beträgt ±0,1—0,5%.

Fallkugeln: Durchmessergenauigkeit ±0,002 mm; Material: V_2A-Stahl; Ausdehnungskoeffizient: $11{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Kugel	Kugeldurchmesser	Kugelgewicht	Spez. Gew. der Kugel
A	15,90 mm	16,558 g	7,87
B	15,70 mm	15,941 g	7,87
C	15,00 mm	13,934 g	7,89
D	12,67 mm	8,407 g	7,89

Untersuchungsergebnisse

Ätherisches Öl	d_{20}^{0}	Kugel	Fallzeit in Sek.	Temp. °	η in cp
Bergamotteöl, Reggio	0,8762	A	39,0	20	1,96
Birkenknospenöl	0,9810	B	102,5	20	50,86
Citronellöl, Java (38 % Citronellal, 93 % Ges. Geraniol)	0,8869	A	110,8	20	5,57
Cedernholzöl, amer.	0,9434	A	198,5	20	9,90
Geraniumöl, Bourbon	0,8900	A	99,3	20	4,99
Lavendelöl, franz. (37 % Ester)	0,8867	A	67,0	20	3,37
Liebstocköl	1,0400	B	38,7	20	34,34
Nelkenöl, Madagascar (86 % Eugenol, 7 Monate alt)	1,0449	A	204,3	20	10,00
Mandarinenöl, ital.	0,8524	A	20,0	20	1,01
Patchouliöl, Seychelles	0,9591	A	430,0	20	21,39
Petitgrainöl, Paraguay (52 % Ester als Linalylacetat)	0,8900	A	59,3	20	2,98
Poleyöl, span.	0,9300	A	48,7	20	2,43
Rosmarinöl, span. (Altitüde)	0,8985	A	50,3	20	2,53
Rosmarinöl, dalmat.	0,9000	A	58,2	20	2,92
Salbeiöl, dalmat.	0,9100	A	66,0	20	3,31
Sandelholzöl, ostind.	0,9741	B	154,6	20	138,60
Spicöl, span.	0,9000	A	91,3	20	4,58
Vetyveröl, Bourbon (nicht ganz frisch)	0,9900	C	30,0	20	534,60
Vetyveröl, Bourbon (ältere Ware)	0,9980	C	38,0	20	676,40
Wintergreenöl, nat. (farblos)	1,1810	A	68,7	20	3,31

Wie die bekannten physikalischen Kennzahlen, das sind Dichte, Refraktion und Polarisation, so werden auch die Viscositätswerte durch die nie konstante Natur der ätherischen Öle eine gewisse Variationsbreite aufweisen, die sich erfahrungsgemäß nur an einem sehr großen Untersuchungsmaterial genauer festlegen lassen.

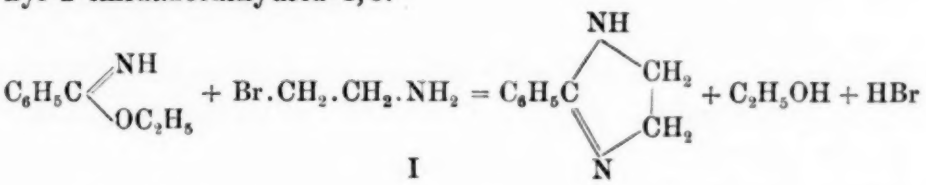
Meiner Firma Allondon S. A. in La Plaine bei Genf bin ich für die leihweise Überlassung der ätherischen Öle zum besten Dank verpflichtet.

Über eine neue Methode zur Darstellung von Imidazoldihydriden[1])

Von **R. Stollé, M. Merkle** und **Fritz Hanusch**

(Eingegangen am 10. April 1934)

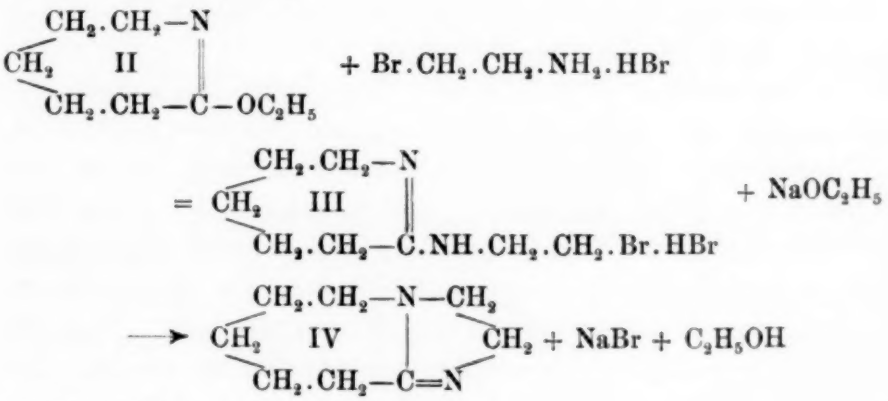
Iminoäther liefern, unter geeigneten Bedingungen mit Bromäthylaminhydrobromid in Gegenwart von Natriumalkylat behandelt, Imidazoldihydride, so z. B. Benziminoäthyläther, Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5.



I

Die Ausbeuten waren in diesem Falle verhältnismäßig schlecht.

Besonders glatt verlief dagegen die Reaktion bei Einwirkung von Bromäthylamin-hydrobromid auf Äthoxy-2-[Δ^1-homo-piperidein][2]).

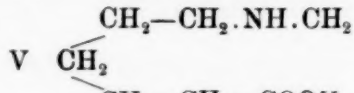


[1]) Ber. **21**, 2333, 2337 (1888); Ber. **27**, 2952 (1894); **28**, 1665 (1895).

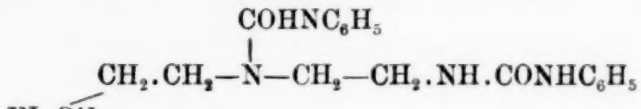
[2]) Für die gütige Überlassung des Ausgangsmaterials sagen wir Herrn Prof. Dr. K. F. Schmidt vielen Dank.

Schwierigkeiten machte die Darstellung der N-substituierten Imidazoldihydride, die nur in Form ihrer Pikrate mehr oder weniger rein gefaßt werden konnten, analysenrein allein das Pikrat des Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrids.

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5-(IV) liefert bei der Aufspaltung mit Salzsäure das Hydrochlorid von ε-Aminoäthylaminocapronsäure,

V 

die in Form des Methylesterhydrochlorids, des Pikrates und Phenylisocyanateinwirkungsprodukte des Esters

VI 

rein gefaßt wurden.

Versuchsteil

Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5 (I)

Zu einer Lösung von 7,4 g (50 MM) Benziminoäthyläther und 10,3 g (50 MM) Bromäthylaminhydrobromid[1]) wurde eine Lösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm absolutem, kaltem Alkohol gegeben. Das Gemisch wurde nach mehrtägigem Stehen in der Kälte mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure eben sauer gemacht, dann im Vakuum bei einer 25° nicht überschreitenden Badtemperatur eingedunstet. Die beim Behandeln des Rückstandes mit wenig absolutem kaltem Alkohol gewonnene, von ungelöstem Natriumbromid befreite Lösung wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gebrochen gefällt. Die über 200° schmelzenden Fällungen stellten, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 233° dar, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5[2]) als solches gekennzeichnet wurden. Die Ausbeuten waren schlecht.

---

[1]) S. Gabriel, Ber. **50**, 826 (1917).

[2]) Aus Dibenzoyläthylendiamin [Ber. **21**, 2334 (1888)] dargestellt.

Die freie Base wurde dann durch Zerlegung des Pikrats mit Natronlauge und Ausäthern gewonnen und erwies sich in Eigenschaften und durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem auf anderem Wege erhaltenen Präparat identisch.

Werden molekulare Mengen von Benziminoäthyläther und Bromäthylaminhydrobromid in alkoholischer Lösung mit der doppelt molekularen Menge Natriumalkoholat zusammengebracht, so konnten in einem Falle Krystalle von Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5-bromhydrat erhalten werden.

Pikrat des Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrids-4,5

Zu einer Lösung von 7,5 g (50 MM) N-Methylbenziminomethyläther[1]) und 10,2 g (50 MM) bromwasserstoffsaurem Bromäthylamin[2]) in 80 ccm abs. Methanol wurde unter Rühren eine Natriummethylatlösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm abs. Methanol getropft. Nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde wiederum eine Lösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm abs. Methylalkohol hinzugegeben. Nach mehrstündigem Rühren zuerst bei Zimmertemperatur, dann in der Siedehitze wurde die gelbbraune Lösung solange nach und nach eingeengt, bis sie von ausgeschiedenem Natriumbromid befreit war.

Das beim Eindampfen verbleibende gelbbraune Öl (6,2 g) lieferte beim Versetzen mit ätherischer Pikrinsäurelösung eine gelbe Ausscheidung, die, aus Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver darstellt, das bei etwa 116° dickflüssig wird und bei etwa 130° klar geschmolzen ist.

3,525 mg Subst.: 6,360 mg CO_2, 1,310 mg H_2O. — 5,800 mg Subst.: 0,887 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_{15}O_7N_5$	Ber. C 49,36	H 3,89	N 18,00
	Gef. „ 49,22	„ 4,16	„ 17,82

Wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, kaum in Äther, leichter in Alkohol löslich.

Bei dem Versuch aus N-Phenylacetiminoäthyläther[3]) mit bromwasserstoffsaurem Bromäthylamin[4]) in entsprechender

[1]) G. D. Lander, Journ. Chem. Soc., London 83, 324 (1903).
[2]) S. Gabriel, Ber. 50, 826 (1917).
[3]) In Anlehnung an Vorschrift W. Lossen, Ann. Chem. 265, 138 (1891). [4]) A. a. O.

Arbeitsweise das Phenyl-1-methyl-2-imidazoldihydrid-4,5 darzustellen, wurden zwei Pikrate erhalten, von denen die Stickstoffbestimmung des bei 146° schmelzenden auf das erwartete Pikrat stimmte, während die Kohlenwasserstoffbestimmungen etwas abweichende Werte ergaben.

Bromäthylamino-2-[Δ^1-homo-piperidein]-hydrobromid (III)

Die Lösung von 7,1 g (50 MM) Äthoxy-2-[Δ^1-homo-piperidein] (II)[1]) wurde mit 10,3 g (50 MM) Bromäthylamin-hydrobromid[2]) in 30 ccm absolutem reinem Alkohol auf dem Wasserbad einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindunsten des Alkohols verbleibende Rückstand stellt, mit wenig Aceton gewaschen, sofort reines Produkt vom Schmelzpunkt 182° dar.

4,500 mg Subst.: 0,371 ccm N (20°, 756 mm). — 0,2121 g Subst.: 0,2639 g AgBr.

$C_8H_{16}N_2Br_2$	Ber.	N 9,34	Br 53,28
	Gef.	„ 9,55	„ 52,95

Leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester löslich. Reagiert gegen Lackmus neutral.

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5 (IV)

6,6 g (30 MM) Bromäthylamino-2-[Δ^1-homo-piperidein]-hydrobromid wurden in absolut alkoholischer Lösung mit 4,1 g 60 MM) Natriumalkoholat einige Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die von dem ausgeschiedenen Natriumbromid getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und, mit wenig Wasser versetzt, mehrmals mit Äther ausgezogen. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende farblose ölige Base geht bei 15 mm Druck zwischen 105—107° über, zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Sie wurde zur weiteren Kennzeichnung durch Versetzen mit der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure und Eindunsten im Vakuum in das Hydrobromid übergeführt. Dieses stellt,

---

[1]) O. Schattner: Über den Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[2]) Ber. 50, 826 (1917).

aus Aceton umkrystallisiert, farblose, sehr zerfließliche Krystalle vom Schmp. 172° und neutraler Reaktion dar.

3,950 mg Subst.: 6,29 mg CO_2, 2,42 mg H_2O. — 5,190 mg Subst.: 0,560 ccm N (21°, 755 mm).

$C_8H_{14}N_2HBr$	Ber. C 42,84	H 6,85	N 12,79
	Gef. „ 43,15	„ 6,85	„ 12,48

Leicht in Äther, Alkohol und Wasser löslich. Das durch Fällen der Base mit Pikrinsäurelösung gewonnene Pikrat stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 166° dar.

Die Base liefert zwei harnsaure Salze. Eine Lösung von 1,39 g (10 MM) derselben in 5 ccm Wasser löst 0,84 g (5 MM) Harnsäure glatt auf. Das aus dieser Lösung durch Zusatz von viel Aceton ausgefällte, nicht umzukrystallisierende Salz enthält auf 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Base.

3,800 mg Subst.: 0,804 ccm N (22°, 750 mm).

$(C_8H_{14}N_2)_2.C_5H_4O_3N_4$ Ber. N 25,11 Gef. N 24,16

Die wäßrige Lösung scheidet bei längerem Stehen das weniger lösliche Salz, das 1 Mol. Base auf 1 Mol. Harnsäure enthält, aus. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 250°.

4,165, 3,365 mg Subst.: 0,970, 0,794 ccm N (18°, 765 mm, 24°, 765 mm).

$C_8H_{14}N_2.C_5H_4O_3N_4$ Ber. N 27,45 Gef. N 27,50, 27,30

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5 wurde durch etwa 12 stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° im Einschlußrohr aufgespalten. Der beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibende Rückstand stellt einen hygroskopischen Krystallbrei von ε-Aminoäthylaminocapronsäure-hydrochlorid (V) dar.

Aus seiner wäßrigen Lösung wurde mit kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat in gelben Nadeln vom Schmp. 147° gewonnen.

3,440 mg Subst.: 4,780 mg CO_2, 1,290 mg H_2O. — 3,340 mg Subst.: 0,498 ccm N (17°, 757 mm).

$C_8H_{18}O_2N_2.2C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 37,97	H 3,82	N 17,73
	Gef. „ 37,90	„ 4,19	„ 17,48

Leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Wasser und Alkohol löslich; unlöslich in Äther.

Hydrochlorid des ε-Aminoäthylaminocapronsäuremethylesters

Durch die am Rückflußkühler siedende Lösung von sorgfältig getrocknetem ε-Aminoäthylaminocapronsäurehydrochlorid in absolutem Methanol wurde etwa 6 Stunden ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Das beim Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende wasserklare Harz liefert, aus Methanol umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 196°.

3,010 mg Subst.: 4,545 mg CO_2, 2,180 mg H_2O. — 6,980 mg Subst.: 0,637 ccm N (21°, 760 mm). — 0,3229 mg Subst.: 0,3607 g AgCl.

$C_9H_{20}O_2N_2 \cdot 2HCl$	Ber.	C 41,38	H 8,43	N 10,73	Cl 27,21
	Gef.	„ 41,18	„ 8,10	„ 10,60	„ 27,63

Leicht in Wasser, Methanol und Äthylalkohol, schwer in Aceton und Benzol löslich.

Die wäßrige Lösung des Methylester-hydrochlorids scheidet mit konz. wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat ab. Aus verdünntem Methanol derbe gelbe Krystalle, die, nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°, den Schmp. 144° zeigen.

3,940 mg Subst.: 5,695 mg CO_2, 1,455 mg H_2O. — 3,825 mg Subst.: 0,568 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{21}H_{26}O_{16}N_7$	Ber.	C 39,87	H 4,14	N 17,35
	Gef.	„ 39,42	„ 4,13	„ 17,40

Kaum in Äther, gut in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, wenig in Wasser löslich.

Phenylharnstoffabkömmling des ε-Aminoäthylaminocapronsäuremethylesters (VI)

Die eisgekühlte wäßrige Lösung von ε-Aminoäthylaminocapronsäure-methylester-hydrochlorid wurde schwach alkalisch gemacht und mit der doppelt molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt. Die nach etwa 12stündigem Stehen abgeschiedenen farblosen Krystalle wurden aus Methanol umkrystallisiert Schmp. 143°.

3,640 mg Subst.: 8,680 mg CO_2, 2,31 mg H_2O. — 4,428 mg Subst.: 0,492 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{23}H_{30}O_4N_4$	Ber.	C 64,79	H 7,04	N 13,15
	Gef.	„ 65,03	„ 7,10	„ 13,10

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Methanol und Äthylalkohol löslich.

Heidelberg.